

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    3 月    5 日  
Date of Application:

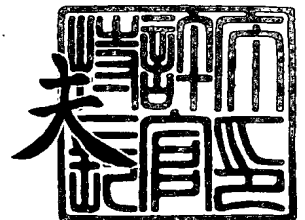
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 5 8 4 4 0  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 5 8 4 4 0 ]

出      願      人                      富 士 写 真 フ ィ ル ム 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月 2 4 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 8 2 3 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-04896

【提出日】 平成15年 3月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 大関 智之

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 奥津 栄一

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100084995

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 加藤 和詳

    【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱現像感光材料、及びその画像形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非感光性銀塩、感光性ハロゲン化銀、バインダー、及び還元剤を含有する画像形成層を有する熱現像感光材料であって、

前記感光性ハロゲン化銀が、40モル%以上100モル%以下のヨウ化銀を含有し、

前記感光性ハロゲン化銀の平均球相当直径が、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下であり、

投影面積で前記感光性ハロゲン化銀の50%以上が、アスペクト比2以上50以下の平板状ハロゲン化銀粒子に、エピタキシャル成長で銀塩を付着させたものであり、

ヨウ化銀錯形成剤を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 2】 非感光性銀塩、感光性ハロゲン化銀、バインダー、及び還元剤を含有する画像形成層を有する熱現像感光材料であって、

前記感光性ハロゲン化銀が、40モル%以上100モル%以下のヨウ化銀を含有し、

前記感光性ハロゲン化銀の平均球相当直径が、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下であり、

投影面積で前記感光性ハロゲン化銀の50%以上が、アスペクト比2以上50以下の平板状ハロゲン化銀粒子で、かつ転位線を1本以上有し、

ヨウ化銀錯形成剤を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【請求項 3】 前記銀塩が、塩化銀であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 4】 前記銀塩が、臭化銀であることを特徴とする請求項 1 に記載の熱現像感光材料。

【請求項 5】 前記感光性ハロゲン化銀が、80モル%以上100モル%以下のヨウ化銀を含有することを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 6】 前記感光性ハロゲン化銀が、90モル%以上100モル%以下のヨウ化銀を含有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 7】 前記感光性ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物、及びその前駆体の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 8】 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、1電子以上の電子を放出し得る化合物を含有する請求項1～7のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 9】 現像促進剤を含有することを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 10】 フタル酸及びフタル酸誘導体の少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 11】 前記画像形成層が、支持体の両面に設けられてなることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 12】 X線増感スクリーンを用い、該X線増感スクリーンの主発光ピーク波長と同一波長であり、かつ、半値幅が $15 \pm 5$  nmであるX線により露光された場合に、

熱現像後、支持体に対し露光面の反対側の画像形成層を除去して得られる画像濃度が、0.005ルクス・秒以上0.07ルクス・秒以下の露光量で、最低濃度に0.5加えた濃度となることを特徴とする請求項11に記載の熱現像感光材料。

【請求項 13】 前記画像形成層が、支持体の片面のみに設けられた熱現像感光材料であって、

X線増感スクリーンを用い、かつ、該X線増感スクリーンの主発光ピーク波長と同一波長であり、半値幅が $15 \pm 5$  nmであるX線により露光された場合に、

熱現像後の画像濃度が、0.01ルクス・秒以上0.07ルクス・秒以下の露光量で、最低濃度に0.5加えた濃度となり、

熱現像後の画像コントラストが、3.0以上5.0以下であることを特徴とす

る請求項 1 ～ 1 0 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 1 4】 少なくとも下記 (a) ～ (e) の工程を含むことを特徴とする請求項 1 1 又は 1 2 に記載の熱現像感光材料の画像形成方法。

(a) 前記熱現像感光材料を 1 対の X 線増感スクリーンの上に設置することにより、像形成用組立体を得る工程、

(b) 前記組立体と X 線源との間に被検体を配置する工程、

(c) 前記被検体にエネルギーレベルが、2 5 k V p 以上 1 2 5 k V p 以下の X 線を照射する工程、

(d) 前記熱現像感光材料を、前記組立体から取り出す工程、

(e) 取り出した熱現像感光材料を、9 0 ℃以上 1 8 0 ℃以下で加熱する工程

。

【請求項 1 5】 管電圧 4 0 k V 以下の X 線を用いて、軟部組織を撮影することを特徴とする請求項 1 4 に記載の画像形成方法。

【請求項 1 6】 紫外線吸収剤を含有することを特徴とする請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【請求項 1 7】 紫外線領域に発光ピークを有する X 線増感スクリーンを用いて露光されることを特徴とする請求項 1 ～ 1 1 のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は熱現像感光材料、及びその画像形成方法に関し、特にヨウ化銀含量の高いハロゲン化銀乳剤を用いた熱現像感光材料、及びその画像形成方法に関するものである。さらに、感度が大幅に改善され、かつ低かぶりで現像処理後の画像保存性に優れた熱現像感光材料、及びその画像形成方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、医療分野や印刷製版分野において環境保全、省スペースの観点から写真現像処理のドライ化が強く望まれている。これらの分野では、デジタル化が進展

し、画像情報をコンピューターに取り込み、保存、そして必要な場合には加工し、通信によって必要な場所で、レーザー・イメージセッター又はレーザー・イメージャーにより感光材料に出力し、現像して画像をその場で作製するシステムが急速に広がってきている。感光材料としては、高い照度のレーザー露光で記録することができ、高解像度及び鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することが必要とされている。このようなデジタル・イメージング記録材料としては、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像のように診断能力を決定する画質（鮮鋭度、粒状性、階調、色調）の点、記録スピード（感度）の点で、不満足であり、従来の湿式現像の医療用銀塩フィルムを代替できるレベルに到達していない。

#### 【0003】

一方、有機銀塩を利用した熱画像形成システムが、既に知られている。（例えば、特許文献1、2及び非特許文献1参照。）。熱現像感光材料は、一般に、感光性ハロゲン化銀、還元剤、還元可能な銀塩（例、有機銀塩）、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した画像形成層を有している。

#### 【0004】

熱現像感光材料は、画像露光後、高温（例えば80℃以上）に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩（酸化剤として機能する）と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。その結果、露光領域に黒色の銀画像が形成される。熱現像感光材料は、多くの文献に開示され、また、実用的には医療用画像形成システムとして富士メディカルドライイメージャーFM-DPLが発売された（例えば、特許文献3及び特許文献4参照。）。

#### 【0005】

この様な有機銀塩を利用した画像形成システムは定着工程がなく、熱現像後もハロゲン化銀が膜中に残存するので、大きな問題を抱えていた。

#### 【0006】

その一つは、現像処理後の画像保存性、特に光が当たったときのプリントアウトの悪化であった。このプリントアウトを改良する手段としてヨウ化銀を利用する方法が知られている。臭化銀あるいは、ヨウド含有率が5モル%以下のヨウ臭化銀に比べて極めてプリントアウトをしにくい特性を有していて、抜本的にこの問題を解決しうる可能性を有する。しかしながら、これまで知られているヨウ化銀粒子は極めて感度が低く、現実のシステムに利用しうる感度には遥かに及んでいない。また、感度を向上させるために、光電子と正孔の再結合を防止する手段を施すとプリントアウトに優れる特性が失われてしまう問題を内在していた。

#### 【0007】

ヨウ化銀写真乳剤の感度を増加させる手段としては、学術文献において、亜硝酸ナトリウム、ピロガロール、ヒドロキノンなどのハロゲン受容体や硝酸銀水溶液への浸漬や、pAg 7.5で硫黄増感することなどにより、増感することが知られていた（例えば、非特許文献2～4参照。）。しかし、これらのハロゲン受容体の増感効果は、本発明が対象とする熱現像感光材料においてはその効果は非常に小さく極めて不十分であった。

#### 【0008】

さらに、液体現像処理系ではあるが、ホストのハロゲン化銀粒子上にエピタキシャル成長で銀塩を付着させることや、ハロゲン化銀に転位線を有するようにすることで、より高い感度が得られることが知られている（例えば、特許文献5～7参照。）。

#### 【0009】

しかしながら、液体現像処理のハロゲン化銀感光材料は、一般的に液体処理液中に含有される現像薬（還元剤）でハロゲン化銀を還元して銀像を形成するか、あるいは、副生する現像薬の酸化体を利用してカラー画像を形成するものであり、基本反応は、ハロゲン化銀の現像薬による還元である。

一方、熱現像感光材料においては、ハロゲン化銀は、露光によって潜像を形成するだけであって、ハロゲン化銀自体は還元剤によっては還元されず、還元されるのは、非感光性有機銀塩より供給される銀イオンである。還元剤も液体現像処理の場合は、ヒドロキノンやp-フェニレンジアミン類などのイオン性還元剤で



あるのに対して、熱現像感光材料の場合は、一般にはラジカル反応剤として知られているヒンダードフェノール誘導体である。

#### 【0010】

このように、液体現像処理感光材料と、熱現像感光材料とでは、現像反応（還元反応）の機構は全く異なり、用いられる化合物も全く系統を異にする。したがって、液体現像処理で有効であったものが、そのまま熱現像感光材料に有効であるとは、想定できない。熱現像感光材料に適用することで、同じ効果が得られるのか、全く別の効果が期待できるのかは、全く予想できない。ましてや高ヨウ化銀乳剤を用いた熱現像感光材料に適用することも全く想起できず、その効果を推測することも不可能であった。

#### 【0011】

一方、熱現像感光材料を撮影用感光材料に応用する試みが提案されている。ここで言う撮影用感光材料とは、レーザー光などで走査露光により画像情報を書き込むものではなく、画像を面露光により記録するものである。従来、湿式現像感光材料分野では、一般に用いられ、医療用途では直接あるいは間接X線フィルム、マンモグラフィフィルムなど、印刷用各種製版フィルム、工業用記録フィルム、あるいは一般カメラによる撮影用フィルムなどが知られている。例えば、青色の蛍光増感紙を利用した両面塗布型X線用熱現像感光材料（例えば、特許文献8参照。）、ヨウ臭化銀の平板粒子を用いた熱現像感光材料（例えば、特許文献9参照。）、あるいは（100）主平面を有する塩化銀含有率の高い平板粒子を支持体の両面に塗設した医療用感光材料も特許文献に開示されている（例えば、特許文献10参照。）。また、両面塗布熱現像感光材料は、その他の特許文献にも開示されている（例えば、特許文献11～14参照。）。しかしながら、これらの公知例では、 $0.1\mu\text{m}$ 以下の微粒子ハロゲン化銀を用いるとヘイズの悪化を伴わないが低感度であり、撮影用には実用に耐えないものであり、一方、 $0.5\mu\text{m}$ 以上のハロゲン化銀粒子を用いた場合は残存するハロゲン化銀によるヘイズの悪化、及びプリントアウトの悪化による画像品質の劣化が激しく、実用に耐えるものではなかった。

#### 【0012】

ハロゲン化銀粒子として、ヨウ化銀の平板粒子を用いた感光材料は湿式現像分野では知られているが（例えば、特許文献 1 5、1 6 参照。）、熱現像感光材料ではその応用は例がない。その理由は上述のように低感度であり、有効な増感手段がなく、また熱現像ではさらに技術的バリアーが高くなることが原因であった。

### 【 0 0 1 3 】

このような撮影用感光材料に用いるためには、熱現像感光材料として更に高い感度が要求され、また得られる画像のヘイズなどの画質も更に一段と高いレベルを供給される。

### 【 0 0 1 4 】

#### 【特許文献 1】

米国特許第 3 1 5 2 9 0 4 号明細書

#### 【特許文献 2】

米国特許第 3 4 5 7 0 7 5 号明細書

#### 【特許文献 3】

米国特許第 2 9 1 0 3 7 7 号明細書

#### 【特許文献 4】

特公昭 4 3 - 4 9 2 4 号公報

#### 【特許文献 5】

特開昭 5 9 - 1 1 9 3 4 4 号公報

#### 【特許文献 6】

特開昭 5 9 - 1 1 9 3 5 0 号公報

#### 【特許文献 7】

特許第 2 6 6 4 2 7 2 号明細書

#### 【特許文献 8】

特許第 3 2 2 9 3 4 4 号明細書

#### 【特許文献 9】

特開昭 5 9 - 1 4 2 5 3 9 号公報

#### 【特許文献 1 0】

特開平 10-282606 号公報

【特許文献 11】

特開 2000-227642 号公報

【特許文献 12】

特開 2001-22027 号公報

【特許文献 13】

特開 2001-109101 号公報

【特許文献 14】

特開 2002-90941 号公報

【特許文献 15】

特開昭 59-11934 号公報

【特許文献 16】

特開昭 59-119350 号公報

【非特許文献 1】

D. H. Klosterboer 著、「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 9 章、第 279 頁、1989 年発行)

【非特許文献 2】

ジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス、8 巻、119 頁、1960 年発行

【非特許文献 3】

ジャーナル オブ フォトグラフィック サイエンス、28 巻、163 頁、1980 年発行

【非特許文献 4】

フォトグラフィック サイエンス アンド エンジニアリング、5 巻、216 頁、1961 年発行

## 【0015】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高ヨウ化銀を用いた熱現像感光材料、及びその画像形成方法であって、高感度で低かぶりの画像保存性に優れた熱現像感光材料、及びその画像形成方法を提供することである。

## 【0016】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の上記課題は、下記的手段によって達成された。

(1) 非感光性銀塩、感光性ハロゲン化銀、バインダー、及び還元剤を含有する画像形成層を有する熱現像感光材料であって、前記感光性ハロゲン化銀が、40モル%以上100モル%以下のヨウ化銀を含有し、前記感光性ハロゲン化銀の平均球相当直径が、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下であり、投影面積で前記感光性ハロゲン化銀の50%以上が、アスペクト比2以上50以下の平板状ハロゲン化銀粒子に、エピタキシャル成長で銀塩を付着させたものであり、ヨウ化銀錯形成剤を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

(2) 非感光性銀塩、感光性ハロゲン化銀、バインダー、及び還元剤を含有する画像形成層を有する熱現像感光材料であって、前記感光性ハロゲン化銀が、40モル%以上100モル%以下のヨウ化銀を含有し、前記感光性ハロゲン化銀の平均球相当直径が、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下であり、投影面積で前記感光性ハロゲン化銀の50%以上が、アスペクト比2以上50以下の平板状ハロゲン化銀粒子で、かつ転位線を1本以上有し、ヨウ化銀錯形成剤を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

(3) 前記銀塩が、塩化銀であることを特徴とする前記(1)に記載の熱現像感光材料。

(4) 前記銀塩が、臭化銀であることを特徴とする前記(1)に記載の熱現像感光材料。

(5) 前記感光性ハロゲン化銀が、80モル%以上100モル%以下のヨウ化銀を含有することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(6) 前記感光性ハロゲン化銀が、90モル%以上100モル%以下のヨウ化銀を含有することを特徴とする前記(1)～(4)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0017】

(7) 前記感光性ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物、及びその前駆体の少なくとも一種を含有することを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(8) 1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、1電子以上の電子を放出し得る化合物を含有する前記(1)～(7)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(9) 現像促進剤を含有することを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(10) フタル酸及びフタル酸誘導体の少なくとも一種を含有することを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(11) 前記画像形成層が、支持体の両面に設けられてなることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

【0018】

(12) X線増感スクリーンを用い、該X線増感スクリーンの主発光ピーク波長と同一波長であり、かつ、半値幅が $15 \pm 5$  nmであるX線により露光された場合に、熱現像後、支持体に対し露光面の反対側の画像形成層を除去して得られる画像濃度が、0.005ルクス・秒以上0.07ルクス・秒以下の露光量で、最低濃度に0.5加えた濃度となることを特徴とする前記(11)に記載の熱現像感光材料。

(13) 前記画像形成層が、支持体の片面のみに設けられた熱現像感光材料であって、X線増感スクリーンを用い、かつ、該X線増感スクリーンの主発光ピーク波長と同一波長であり、半値幅が $15 \pm 5$  nmであるX線により露光された場合に、熱現像後の画像濃度が、0.01ルクス・秒以上0.07ルクス・秒以下の露光量で、最低濃度に0.5加えた濃度となり、熱現像後の画像コントラストが、3.0以上5.0以下であることを特徴とする前記(1)～(10)のい

ずれかに記載の熱現像感光材料。

(14) 少なくとも下記(a)～(e)の工程を含むことを特徴とする前記(11)又は(12)に記載の熱現像感光材料の画像形成方法。

(a) 前記熱現像感光材料を1対のX線増感スクリーンの上に設置することにより、像形成用組立体を得る工程、

(b) 前記組立体とX線源との間に被検体を配置する工程、

(c) 前記被検体にエネルギーレベルが、25kVp以上125kVp以下のX線を照射する工程、

(d) 前記熱現像感光材料を、前記組立体から取り出す工程、

(e) 取り出した熱現像感光材料を、90℃以上180℃以下で加熱する工程

。

(15) 管電圧40kV以下のX線を用いて、軟部組織を撮影することを特徴とする前記(14)に記載の画像形成方法。

(16) 紫外線吸収剤を含有することを特徴とする前記(1)～(13)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

(17) 紫外線領域に発光ピークを有するX線増感スクリーンを用いて露光されることを特徴とする前記(1)～(11)のいずれかに記載の熱現像感光材料。

## 【0019】

### 【発明の実施の形態】

#### 1. 熱現像感光材料

本発明の熱現像感光材料は、支持体の少なくとも一方向上に、感光性ハロゲン化銀、非感光性有機銀塩、還元剤、及びバインダーを含有する画像形成層を有している。また、画像形成層の上に表面保護層、その反対面にバック層やバック面保護層などを有していても良い。

これらの各層の構成、及びその好ましい構成について詳しく説明する。

## 【0020】

### (感光性ハロゲン化銀)

本発明における感光性ハロゲン化銀は、40モル%以上100モル%以下のヨ

ウ化銀を含有し、平均球相当直径が、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下であり、投影面積で50%以上の感光性ハロゲン化銀が、アスペクト比2以上50以下の平板状ハロゲン化銀粒子に、エピタキシャル成長で銀塩を付着させたものである。

又は、40モル%以上100モル%以下のヨウ化銀を含有し、平均球相当直径が、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下であり、投影面積で50%以上が、アスペクト比2以上50以下の平板状ハロゲン化銀粒子で、かつ転位線を1本以上有する。

以下に、感光性ハロゲン化銀について、詳細に説明する。

#### 【0021】

##### 1) ハロゲン組成

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ヨウ化銀含有率が40モル%以上、100モル%以下と高い組成のものであることが重要である。ハロゲン化銀組成として、残りは特に制限はなく、塩化銀、臭化銀又はチオシアン酸銀や燐酸銀などの有機銀塩から選ぶことができるが、特に臭化銀、塩化銀であることが好ましい。この様なヨウ化銀含有率が高い組成のハロゲン化銀を用いることによって、現像処理後の画像保存性、特に光照射によるカブリの増加が著しく小さい好ましい熱現像感光材料が設計できる。

#### 【0022】

さらに、ヨウ化銀含有率が70モル%以上100モル%以下であると好ましく、特に80モル%以上100モル%以下、更に好ましくは、90モル%以上100モル%以下であることが処理後の光照射に対する画像保存性の観点では極めて好ましい。

#### 【0023】

粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子も好ましく用いることができる。構造として好ましいものは2～5重構造であり、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。コア部のヨウ化銀含有率が高いコア高ヨウ化銀構造、又はシェル部のヨウ化銀含有率が高いシェル高ヨウ化銀構造も好

ましく用いることができる。

#### 【0024】

本発明におけるヨウ化銀は、任意の $\beta$ 相及び $\gamma$ 相含有率をとることができる。 $\beta$ 相とは六方晶系のウルツァイト構造を有する高ヨウ化銀構造を指し、 $\gamma$ 相とは立方晶系のジंकブレンド構造を有する高ヨウ化銀構造を指す。ここでいう $\gamma$ 相含有率とは、C. R. B e r r y (ベリー)により提案された手法を用いて決定されるものである。この手法は、粉末X線回折法でのヨウ化銀 $\beta$ 相(100)、(101)、(002)と $\gamma$ 相(111)によるピーク比を元にして決定するもので、詳細については例えば、Physical Review, Volume 161, No. 3, p. 848-851 (1967)を参考にすることができる。

#### 【0025】

##### 2) 粒子サイズと粒子形状

本発明に用いる高ヨウ化銀のハロゲン化銀については、高感度を達成するのに必要な十分大きい粒子サイズを選ぶことができる。本発明においては、ハロゲン化銀の平均球相当直径は0.3  $\mu$ m以上5.0  $\mu$ m以下であり、さらに0.5  $\mu$ m以上3.0  $\mu$ m以下であることが好ましい。ここでいう球相当直径とは、ハロゲン化銀1粒子の体積と同じ体積の球の直径を意味する。測定方法としては、電子顕微鏡により観察した個々の投影面積と厚みから粒子体積を求め、その体積と同じ体積の球に換算することにより求めることができる。

#### 【0026】

ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀は複雑な形態を取り得るが、好ましい形態は例えば、R. L. J E N K I N S e t a l. J o f P h o t. S c i. V o l. 28 (1980)のp164-F i g 1に示されているような接合粒子が挙げられる。同F i g. 1に示されているような平板上粒子も好ましく用いられる。ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数(ミラー指数)については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い[100]面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上



が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数[100]面の比率は増感色素の吸着における[111]面と[100]面との吸着依存性を利用したT. Tani; J. Imaging Sci., 29, 165 (1985年)に記載の方法により求めることができる。

#### 【0027】

本発明におけるハロゲン化銀粒子の形状は平板状粒子である。

本発明では、投影面積で50%以上のハロゲン化銀が、アスペクト比が2以上50以下の平板状ハロゲン化銀粒子に、(1)エピタキシャル成長で銀塩を付着させたもの、又は(2)転位線を1本以上有するもの、である。

好ましくは、投影面積で50%以上のハロゲン化銀が、アスペクト比3以上30以下の平板状粒子であり、より好ましくは、アスペクト比5以上20以下の平板状粒子である。

#### 【0028】

「エピタキシー」及び「エピタキシャル」という用語は、銀塩が宿主平板状粒子により制御される配向(オリエンテーション)をもった結晶形であることを指摘するために、当業界で認められた意味において使用される。

平板状宿主粒子上に増感部位を作るため、エピタキシャル成長により付着させた銀塩を使用することができる。エピタキシャル成長による付着部位を制御することにより、平板状宿主粒子の選択的局部増感を行うことができる。したがって、1つ又はそれ以上の規則的な部位に、増感部位を設けることができる。「規則的な」とは、増感部位が、予測可能な秩序ある関係を平板状粒子の主結晶面に対して、好ましくは相互に、保有していることを意味している。平板状粒子の主結晶面に対して、エピタキシャル付着を制御することにより、増感部位の数及び横方向の間隔を制御することが可能である。

#### 【0029】

特に、平板状宿主粒子の主結晶面の少なくとも1部分では、銀塩エピタキシーを制御し、実質的にエピタキシャル付着を排除することが好ましい。平板状宿主粒子においては、銀塩のエピタキシャル付着が、粒子のエッジ及び／又はコーナーで起こる傾向にある。

エピタキシャル付着を平板状粒子の選定された部位に限定すると、銀塩を平板状粒子の主面上にランダムにエピタキシャル成長により付着させた場合よりも、感度が良化する。主結晶面の少なくとも1部には、実質的に銀塩のエピタキシャル付着が起こらないようにして、選定された部位に、限定した範囲で銀塩を付着させる。当該付着範囲は、本発明から逸脱することなく広範囲に変えることができる。一般に、主結晶面のエピタキシャル被覆量が減少するにつれて、感度の増大が大きくなる。エピタキシャル成長により付着される銀塩を、平板状粒子の主結晶面の面積の2分の1未満、好ましくは25%未満にすることが好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子のコーナーに、エピタキシャル成長による銀塩の付着がなされている場合には、平板状粒子の主結晶面の面積の10%未満、さらに5%未満に制限することが好ましい。ある態様では、エピタキシャル付着は平板状粒子のエッジ表面上で始まることが観察された。したがって、条件によっては、選定されたエッジ部位にエピタキシーが限定され、主結晶面におけるエピタキシーが有効に排除される。

#### 【0030】

潜像中心を有する粒子を完全に現像すると、潜像中心の場所及び数を決定することができない。しかしながら、潜像中心のすぐ近くより現像範囲が広がる前に現像を阻止し、部分現像された粒子を拡大して観察すると、部分現像部位を明確に見ることができる。これらの部位は、一般に潜像中心に対応し、かかる潜像中心は、一般に増感部位に対応する。

#### 【0031】

エピタキシーにより付着される銀塩は、一般にハロゲン化銀粒子上でエピタキシャル成長が可能で、かつ写真において有効であることが従来知られている任意の銀塩の中から選ぶことができる。特に、銀塩は、コアシェルハロゲン化銀乳剤のシェル形成に有効であると従来から知られているものの中から、選択することが好適である。公知の写真学的に有用なハロゲン化銀すべての他に、銀塩としてハロゲン化銀粒子上に析出し得ることが知られている他の銀塩、例えばチオシアン酸銀、シアン化銀、炭酸銀、フェリシアン化銀、砒酸銀又は亜砒酸銀、及びクロム酸銀が挙げられる。中でも、塩化銀、又は臭化銀が好ましい。

## 【0032】

選ばれる銀塩及び意図する用途に応じて、平板状ハロゲン化銀粒子とともに、改質化合物を存在させて銀塩を有効に付着させることができる。

ホスト粒子から、ヨウ化物が銀塩エピタキシーに進入し得る。ホスト粒子は、ヨウ素イオン以外のアニオンを、ヨウ化銀への溶解度限まで含有させることが可能である。

## 【0033】

本発明におけるハロゲン化銀は、転位線を1本以上有することが好ましい。より好ましくは、5本以上の転位線を有するハロゲン化銀であり、特に好ましくは、10本以上の転位線を有するハロゲン化銀である。

1本以上の転位線を含む平板粒子が投影面積で、全ハロゲン化銀粒子の50%以上、さらに80%以上である場合が好ましい。特に、10本以上の転位線を含むハロゲン化銀粒子が80%以上の場合が好ましい。

ハロゲン化銀結晶の転位に関しては、

- ①C. R. Berry, J. Appl. Phys., 27, 636 (1956)
- ②C. R. Berry, D. C. Skilman, J. Appl. Phys., 35, 2165 (1964)
- ③J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57 (1967)
- ④T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. JAP., 34, 16 (1971)
- ⑤T. Shiozawa, J. Soc. Phot. Sci. JAP., 35, 213 (1972)

等の文献があり、X線回折法又は低温の透過型電子顕微鏡法により、結晶中の転位を観察することが可能であること、及び結晶に歪を与えることにより、結晶中に種々の転位が生じることなどが述べられている。

## 【0034】

一方、転位の写真性能に及ぼす影響としては、G. C. Fame 11, R. B. Flint, and J. B. Chanter, J. Phot. Sci.,

1 3、2 5 ( 1 9 6 5 ) の文献があり、大きいサイズの高アスペクト比平板上臭化銀粒子において、潜像核が形成される場所と、粒子内の欠陥が密接な関係のあることが示されている。

特開昭 6 3 - 2 2 0 2 3 8、特開平 1 - 2 0 1 6 4 9 には、転位を意図的に導入した平板状ハロゲン化銀粒子について開示されている。転位を導入した平板状粒子は、転位のない平板状粒子と比較して、感度、相反則などの写真特性に優れ、これらを感光材料に用いると、鮮鋭性、粒状性に優れることが示されている。しかし、これらの粒子では、不規則に転位線が平板状粒子のエッジに導入されており、その転位数も粒子毎に異なっている。

### 【 0 0 3 5 】

#### 3) 塗布量

一般に、熱現像後もハロゲン化銀がそのまま残存する熱現像感光材料の場合は、ハロゲン化銀の塗布量を増やすと膜の透明度が低下し画質上好ましくないため、感度を高くしたい要求にもかかわらず、低く制限されていた。しかしながら、本発明の場合には、熱現像処理によって、ハロゲン化銀による膜のヘイズを減少させることができるので、より多くのハロゲン化銀を塗布することができる。本発明においては、非感光性有機銀塩の銀 1 モルに対して 0. 5 モル%以上 1 0 0 モル%以下、好ましくは 5 モル%以上 5 0 モル%以下であることがさらに好ましい。

### 【 0 0 3 6 】

#### 4) 粒子形成方法

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー 1 9 7 8 年 6 月の第 1 7 0 2 9 号、及び米国特許第 3, 7 0 0, 4 5 8 号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物及びハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。また、特開平 1 1 - 1 1 9 3 7 4 号公報の段落番号 0 2 1 7 ~ 0 2 2 4 に記載されている方法、特開平 1 1 - 3 5 2 6 2 7 号、特願 2 0 0 0 - 4 2 3 3 6 号記載の方法も好ましい。

ヨウ化銀の平板粒子の形成方法に関しては、前述の特開昭59-119350号、同59-119344号に記載の方法が好ましく用いられる。

#### 【0037】

##### 5) 重金属

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表（第1～18族までを示す）の第8族～第10族の金属又は金属錯体を含むことができる。周期律表の第8族～第10族の金属又は金属錯体の中心金属として好ましくは、ロジウム、ルテニウム、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属及び異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し $1 \times 10^{-9}$ モルから $1 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましい。これらの重金属や金属錯体及びそれらの添加法については特開平7-225449号、特開平11-65021号段落番号0018～0024、特開平11-119374号段落番号0227～0240に記載されている。

#### 【0038】

本発明においては、六シアノ金属錯体を粒子最表面に存在させたハロゲン化銀粒子が好ましい。六シアノ金属錯体としては、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Re}(\text{CN})_6]^{3-}$ などが挙げられる。本発明においては六シアノFe錯体が好ましい。

#### 【0039】

六シアノ金属錯体は、水溶液中でイオンの形で存在するので対陽イオンは重要ではないが、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈澱操作に適合しているナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン及びリチウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、アルキルアンモニウムイオン（例えばテトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラプロピルアンモニウムイオン、テトラ（n-ブチル）アンモニウムイオン）を用いることが好ましい。

#### 【0040】

六シアノ金属錯体は、水の他に水と混和しうる適当な有機溶媒（例えば、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類等）との混合溶媒やゼラチンと混和して添加することができる。

#### 【0041】

六シアノ金属錯体の添加量は、銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-5}$  モル以上  $1 \times 10^{-2}$  モル以下が好ましく、より好ましくは  $1 \times 10^{-4}$  モル以上  $1 \times 10^{-3}$  モル以下である。

#### 【0042】

六シアノ金属錯体をハロゲン化銀粒子最表面に存在させるには、六シアノ金属錯体を、粒子形成に使用する硝酸銀水溶液を添加終了した後、硫黄増感、セレン増感及びテルル増感のカルコゲン増感や金増感等の貴金属増感を行う化学増感工程の前までの仕込工程終了前、水洗工程中、分散工程中、又は化学増感工程前に直接添加する。ハロゲン化銀微粒子を成長させないためには、粒子形成後速やかに六シアノ金属錯体を添加することが好ましく、仕込工程終了前に添加することが好ましい。

#### 【0043】

尚、六シアノ金属錯体の添加は、粒子形成をするために添加する硝酸銀の総量の 96 質量%を添加した後から開始してもよく、98 質量%添加した後から開始するのがより好ましく、99 質量%添加した後が特に好ましい。

これら六シアノ金属錯体を粒子形成の完了する直前の硝酸銀水溶液を添加した後に添加すると、ハロゲン化銀粒子最表面に吸着することができ、そのほとんどが粒子表面の銀イオンと難溶性の塩を形成する。この六シアノ鉄 (II) の銀塩は、AgI よりも難溶性の塩であるため、微粒子による再溶解を防ぐことができ、粒子サイズが小さいハロゲン化銀微粒子を製造することが可能となった。

#### 【0044】

さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に含有することのできる金属原子（例えば  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ）、ハロゲン化銀乳剤の脱塩法や化学増感法については特開平 11-84574 号段落番号 0046~0050、特開平 11-65021 号段落番号 0025~0031、特開平 11-119374 号段落番号

0242~0250に記載されている。

【0045】

6) ゼラチン

本発明に用いる感光性ハロゲン化銀乳剤に含有されるゼラチンとしては、種々のゼラチンが使用することができる。感光性ハロゲン化銀乳剤の有機銀塩含有塗布液中での分散状態を良好に維持するために、分子量は、500~60,000の低分子量ゼラチンを使用することが好ましい。これらの低分子量ゼラチンは粒子形成時あるいは脱塩処理後の分散時に使用してもよいが、脱塩処理後の分散時に使用することが好ましい。

【0046】

7) 化学増感

本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、未化学増感でもよいが、カルコゲン増感法、金増感法、還元増感法の少なくとも1つの方法で化学増感されるのが好ましい。カルコゲン増感法としては、硫黄増感法、セレン増感法及びテルル増感法が挙げられる。

【0047】

硫黄増感においては、不安定硫黄化合物を用い、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号などに記載されている不安定硫黄化合物を用いることができる。

具体的には、チオ硫酸塩（例えばハイポ）、チオ尿素類（例えば、ジフェニルチオ尿素、トリエチルチオ尿素、N-エチル-N'-（4-メチル-2-チアゾリル）チオ尿素、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素）、チオアミド類（例えば、チオアセトアミド）、ローダニン類（例えば、ジエチルローダニン、5-ベンジリデン-N-エチルローダニン）、フォスフィンスルフィド類（例えば、トリメチルフォスフィンスルフィド）、チオヒダントイン類、4-オキソ-オキサゾリジン-2-チオン類、ジスルフィド類又はポリスルフィド類（例えば、ジモルフォリンジスルフィド、シスチン、レンチオニン）、ポリチオン酸塩、元素状

硫黄などの公知の硫黄化合物及び活性ゼラチンなども用いることができる。特にチオ硫酸塩、チオ尿素類とローダニン類が好ましい。

#### 【0048】

セレン増感においては、不安定セレン化合物を用い、特公昭43-13489号、同44-15748号、特開平4-25832号、同4-109340号、同4-271341号、同5-40324号、同5-11385号、特願平4-202415号、同4-330495号、同4-333030号、同5-4203号、同5-4204号、同5-106977号、同5-236538号、同5-241642号、同5-286916号などに記載されているセレン化合物を用いることができる。

#### 【0049】

具体的には、コロイド状金属セレン、セレノ尿素類（例えば、N，N-ジメチルセレノ尿素、トリフルオルメチルカルボニルトリメチルセレノ尿素、アセチルトリメチルセレノ尿素）、セレノアミド類（例えば、セレノアミド，N，N-ジエチルフェニルセレノアミド）、フォスフィンセレニド類（例えば、トリフェニルフォスフィンセレニド、ペンタフルオロフェニルトリフェニルフォスフィンセレニド）、セレノフォスフェート類（例えば、トリ-p-トリルセレノフォスフェート、トリ-n-ブチルセレノフォスフェート）、セレノケトン類（例えば、セレノベンゾフェノン）、イソセレノシアネート類、セレノカルボン酸類、セレノエステル類、ジアシルセレニド類などを用いればよい。またさらに、特公昭46-4553号、同52-34492号などに記載の非不安定セレン化合物、例えば亜セレン酸、セレノシアン酸塩、セレナゾール類、セレニド類なども用いることができる。特に、フォスフィンセレニド類、セレノ尿素類とセレノシアン酸塩が好ましい。

#### 【0050】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平4-224595号、同4-271341号、同4-333043号、同5-303157号、同6-27573号、同6-175258号、同6-180478号、同6-208186号、同6-208184号、同6-317867号、同7-14057



9号、同7-301879号、同7-301880号などに記載されている不安定テルル化合物を用いることができる。

### 【0051】

具体的には、フォスフィンテルリド類（例えば、ブチルジイソプロピルフォスフィンテルリド、トリブチルフォスフィンテルリド、トリブトキシフォスフィンテルリド、エトキシジフェニルフォスフィンテルリド）、ジアシル（ジ）テルリド類（例えば、ビス（ジフェニルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）テルリド、ビス（N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル）テルリド、ビス（エトキシカルボニル）テルリド）、テルロ尿素類（例えば、N, N'-ジメチルエチレンテルロ尿素、N, N'-ジフェニルエチレンテルロ尿素）テルロアミド類、テルロエステル類などを用いれば良い。特に、ジアシル（ジ）テルリド類とフォスフィンテルリド類が好ましく、特に特開平11-65021号段落番号0030に記載の文献に記載の化合物、特開平5-313284号中の一般式（II）、（III）、（IV）で示される化合物がより好ましい。

### 【0052】

特に本発明におけるカルコゲン増感においては、セレン増感とテルル増感が好ましく、特にテルル増感が好ましい。

### 【0053】

金増感においては、P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、Research Disclosure 誌307巻307105号に記載されている金増感剤を用いることができる。具体的には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレニドなどでありこれらにくわえて、米国特許第2642361号、同5049484号、同5049485号、同5169751号、同5252455号、ベルギー特許第691857などに記載の金化合物も用いることができる。また P. Grafkides 著、Chimie et Physique Photographique (Paul Momtel 社刊、1987年、第5版)、

Research Disclosure 誌 307 巻 307105 号に記載されている金以外の、白金、パラジウム、イリジウムなどの貴金属塩を用いる事もできる。

#### 【0054】

金増感は単独で用いることもできるが、前記のカルコゲン増感と組み合わせて用いることが好ましい。具体的には金硫黄増感、金セレン増感、金テルル増感、金硫黄セレン増感、金硫黄テルル増感、金セレンテルル増感、金硫黄セレンテルル増感である。

#### 【0055】

本発明においては、化学増感は粒子形成後で塗布前であればいかなる時期でも可能であり、脱塩後、(1) 分光増感前、(2) 分光増感と同時、(3) 分光増感後、(4) 塗布直前等があり得る。

#### 【0056】

本発明で用いられるカルコゲン増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等によって変わるが、ハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-8}$  ~  $10^{-1}$  モル、好ましくは  $10^{-7}$  ~  $10^{-2}$  モル程度を用いる。

同様に、本発明で用いられる金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-7}$  モル ~  $10^{-2}$  モル、より好ましくは  $10^{-6}$  モル ~  $5 \times 10^{-3}$  モルである。この乳剤を化学増感する環境条件としてはいかなる条件でも選択可能ではあるが、 $pAg$  としては 8 以下、好ましくは 7.0 以下より 6.5 以下、とくに 6.0 以下、及び  $pAg$  が 1.5 以上、好ましくは 2.0 以上、特に好ましくは 2.5 以上の条件であり、 $pH$  としては 3 ~ 10、好ましくは 4 ~ 9、温度としては 20 ~ 95℃、好ましくは 25 ~ 80℃程度である。

#### 【0057】

本発明においてカルコゲン増感や金増感に加えて、さらに還元増感も併用することができる。とくにカルコゲン増感と併用するのが好ましい。

還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボランが好ましく、その他に塩化第一スズ、アミノイミノメタンスル

フィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることが好ましい。還元増感剤の添加は、結晶成長から塗布直前の調製工程までの感光乳剤製造工程のどの過程でもよい。また、乳剤の pH を 8 以上又は p A g を 4 以下に保持して熟成することにより還元増感することも好ましく、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することも好ましい。

還元増感剤の添加量としては、同様に種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀 1 モル当たり  $10^{-7}$  モル～ $10^{-1}$  モル、より好ましくは  $10^{-6}$  モル～ $5 \times 10^{-2}$  モルである。

#### 【0058】

本発明で用いるハロゲン化銀乳剤には、欧州特許公開第 2 9 3, 9 1 7 号公報に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

本発明における感光性ハロゲン化銀粒子は、金増感、カルコゲン増感、の少なくとも 1 つの方法で化学増感されていることが高感度の熱現像感光材料を設計する点から好ましい。

#### 【0059】

##### 8) 増感色素

本発明に適用できる増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるもので、露光光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。本発明の熱現像感光材料は、特に 6 0 0 n m 以上 9 0 0 n m 以下、又は 3 0 0 n m 以上 5 0 0 n m 以下に分光感度ピークを持つように分光増感されていることが好ましい。増感色素及び添加法については、特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号の段落番号 0 1 0 3 ～ 0 1 0 9、特開平 1 0 - 1 8 6 5 7 2 号一般式 (II) で表される化合物、特開平 1 1 - 1 1 9 3 7 4 号の一般式 (I) で表される色素及び段落番号 0 1 0 6、米国特許第 5, 5 1 0, 2 3 6 号、同第 3, 8 7 1, 8 8 7 号実施例 5 に記載の色素、特開平 2 - 9 6 1 3 1 号、特開昭 5 9 - 4 8 7 5 3 号に開示されている色素、欧州特許公開第 0 8 0 3 7 6 4 A 1 号の第 1 9 ページ第 3 8 行～第 2 0 ページ第 3 5 行、特願 2 0 0 0 - 8 6 8 6 5 号、特願 2 0 0 0 - 1 0 2 5 6 0 号、特願 2

000-205399号等に記載されている。これらの増感色素は単独で用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。

#### 【0060】

本発明における増感色素の添加量は、感度やカブリの性能に合わせて所望の量にすることができるが、画像形成層のハロゲン化銀1モル当たり $10^{-6}$ ~1モルが好ましく、さらに好ましくは $10^{-4}$ ~ $10^{-1}$ モルである。

#### 【0061】

本発明は分光増感効率を向上させるため、強色増感剤を用いることができる。本発明に用いる強色増感剤としては、欧州特許公開第587, 338号、米国特許第3, 877, 943号、同第4, 873, 184号、特開平5-341432号、同11-109547号、同10-111543号等に記載の化合物が挙げられる。

#### 【0062】

##### 9) ハロゲン化銀の併用

本発明に用いられる熱現像感光材料中の感光性ハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上（例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの）併用してもよい。感度の異なる感光性ハロゲン化銀を複数種用いることで階調を調節することができる。これらに関する技術としては特開昭57-119341号、同53-106125号、同47-3929号、同48-55730号、同46-5187号、同50-73627号、同57-150841号などが挙げられる。感度差としてはそれぞれの乳剤で0.21 log E以上の差を持たせることが好ましい。

#### 【0063】

##### 10) ハロゲン化銀と有機銀塩の混合

本発明における感光性ハロゲン化銀の粒子は、非感光性有機銀塩の存在しないところで形成され、化学増感されることが特に好ましい。有機銀塩に対してハロゲン化剤を添加することによってハロゲン化銀を形成する方法では十分な感度が達成できない場合があるからである。

ハロゲン化銀と有機銀塩を混合する方法としては、別々に調製した感光性ハロ

ゲン化銀と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があげられる。いずれの方法でも本発明の効果を好ましく得ることができる。

#### 【0064】

##### 11) ハロゲン化銀の塗布液への混合

本発明におけるハロゲン化銀の画像形成層塗布液中への好ましい添加時期は、塗布する180分前から直前、好ましくは60分前から10秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. Harnby、M. F. Edwards、A. W. Nienow著、高橋幸司訳“液体混合技術”（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

#### 【0065】

（感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を、熱現像後に実質的に減少させる化合物）

本発明においては、感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を熱現像前に対して熱現像後に実質的に減少させる化合物を含有するのが好ましい。

本発明においては、感光性ハロゲン化銀に由来する可視光吸収を熱現像後に実質的に減少させる化合物として、ヨウ化銀錯形成剤を用いるのが特に好ましい。

#### 【0066】

##### （ヨウ化銀錯形成剤の説明）

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、化合物中の窒素原子又は硫黄原子の少なくとも一つが配位原子（電子供与体：ルイス塩基）として銀イオンに電子供与するルイス酸塩基反応に寄与することが可能である。錯体の安定性は、逐次安定度定数又は全安定度定数で定義されるが、銀イオン、ヨウドイオン、及び該銀錯形成剤の3者の組合せに依存する。一般的な指針として、分子内キレート環形成に

よるキレート効果や、配位子の酸塩基解離定数の増大などの手段によって、大きな安定度定数を得ることが可能である。

#### 【0067】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤の作用機構は明確に解明されたわけではないが、ヨウドイオン及び銀イオンを含む少なくとも3元の成分よりなる安定な錯体を形成することによりヨウ化銀を可溶化するものと推定される。本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は臭化銀や塩化銀を可溶化する能力は乏しいが、ヨウ化銀に対して特異的に作用する。

#### 【0068】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤によって画像保存性が改良される機構の詳細は明らかではないが、感光性ハロゲン化銀の少なくとも一部と本発明におけるヨウ化銀錯形成剤とが熱現像時に反応することにより錯体を形成し、感光性が低下又は消失することによるものであって、特に、光照射下での画像保存性が大きく改良されるものと考えられる。また同時に、ハロゲン化銀による膜の濁りも減少する結果、クリアな高画質の画像が得られることも大きな特徴である。膜の濁りは、分光吸収スペクトルの紫外可視吸収の減少で確認することができる。

#### 【0069】

本発明において、感光性ハロゲン化銀の紫外可視吸収スペクトルは、透過法あるいは反射法により測定することができる。熱現像感光材料に添加された他の化合物に由来する吸収が感光性ハロゲン化銀の吸収と重なる場合には、差スペクトルあるいは溶媒による他の化合物の除去などの手段を単独で用いるか組み合わせることにより、感光性ハロゲン化銀の紫外可視吸収スペクトルを観察できる。

#### 【0070】

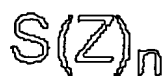
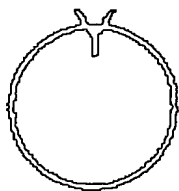
本発明におけるヨウ化銀錯形成剤が従来の銀イオン錯形成剤と明確に異なるのは、ヨウドイオンが安定な錯体を形成する上に必須であることである。従来の銀イオン錯形成剤は、臭化銀、塩化銀、あるいはベヘン酸銀などの有機銀塩など銀イオンを含む塩に対して溶解作用するのに対して、本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、ヨウ化銀が存在しないと作用しないところに大きな特徴がある。

#### 【0071】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤として好ましい化合物は、一般式(1)、若しくは一般式(2)で表される化合物である。

【0072】

【化1】



一般式(1)

一般式(2)

【0073】

一般式(1)において、Yは窒素原子又は硫黄原子の少なくとも一方を含有する5-7員複素環を形成するのに必要非金属原子群を表す。Yにより形成される複素環は飽和であっても不飽和であってもよく、置換基を有していてもよい。Yにより形成される複素環上の置換基は、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0074】

Yにより形成される窒素原子又は硫黄原子の少なくとも一方を含有する5-7員複素環の例としては、チオフエン、ピロール、ピリジン、オキサゾール、イソオキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、イミダゾール、ピラゾール、ピラジン、ピリミジン、ピリダジン、インドール、イソインドール、インドリジン、キノリン、イソキノリン、ベンゾイミダゾール、1H-イミダゾール、キノキサリン、キナゾリン、シンノリン、フタラジン、1,8-ナフチリジン、プリン、プテリジン、カルバゾール、アクリジン、フェナントリジン、1,10-フェナントロリン、フェナジン、フェノキサジン、フェノチアジン、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンゾイミダゾール、1,2,4-トリアジン、1,3,5-トリアジン、ピロリジン、イミダゾリジン、ピラゾリジン、ピペリジン、ピペラジン、モルホリン、インドリン、イソインドリンなどを挙げる事ができ

る。

### 【0075】

これらの環は置換基を有していてもよく、好ましい例として、ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はヨウ素原子）、アルキル基（直鎖、分岐、環状のアルキル基で、ビシクロアルキル基、活性メチン基を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、ヘテロ環オキシカルボニル基、カルバモイル基、N-アシルカルバモイル基、N-スルホニルカルバモイル基、N-カルバモイルカルバモイル基、チオカルバモイル基、N-スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、カルボキシ基又はその塩、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基（Carbonimidoyl基）、ホルミル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基若しくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む）、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、（アルコキシ若しくはアリールオキシ）カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、（アルキル、アリール、又はヘテロ環）アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、（アルコキシ若しくはアリールオキシ）カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、N-（アルキル若しくはアリール）スルホニルウレイド基、N-アシルウレイド基、N-アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、イソシアノ基、イミノ基、メルカプト基、（アルキル、アリール、又はヘテロ環）チオ基、（アルキル、アリール、又はヘテロ環）ジチオ基、（アルキル又はアリール）スルホニル基、（アルキル又はアリール）スルフィニル基、スルホ基又はその塩、スルファモイル基、N-アシルスルファモイル基、N-スルホニルスルファモイル基又はその塩、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基等が挙げられる。なおここで活性メチン基とは2つの電子求引性基で置換されたメチン基を意味し、ここに電子求引性



基とはアシル基、アルコシキカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基 (Carbonylimido yl 基) を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。また塩とは、アルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などの陽イオンや、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどの有機の陽イオンを意味する。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。Yにより形成される複素環には他の環が更に縮合していても良い。

#### 【0076】

一般式(1)で表される化合物は含窒素複素環化合物であることが好ましく、その共役酸のテトラヒドロフラン/水(3/2)混合溶液中での25℃での酸解離定数(pKa)が3ないし8であることが好ましい。より好ましくは、該酸解離定数(pKa)は4ないし7である。

一般式(1)で表される化合物は、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環(フタラジンのような縮合ピリダジンを含む)を有することが好ましく、少なくとも一つのメルカプト基を置換基として有することもまた好ましい。一般式(1)で表される化合物は、ピリジン環、フタラジン環を有することが特に好ましい。

#### 【0077】

一般式(2)において、Zは水素原子又は置換基を表す。nは1ないし2の整数を表し、nが1のとき、SとZとは二重結合で結合していることを表し、nが2のとき、Sと二個のZとはそれぞれ単結合で結合していることを表す。nが1のとき、Zが水素原子を表すことはない。nが2のとき、二個のZは同一であっても異なっても良いが、二個のZのいずれもが水素原子を表すことはない。また、Zは炭素原子でSと単結合又は二重結合を形成していることが好ましい。

nが1のとき、Zの例としては、メチレン、エチリデン、ビニリデン基などが挙げられるが、これらの基は、更に置換基を有していても良く、一般式(1)のYにより形成される複素環の置換基を例として挙げるができる。置換基を有

する Z が S に組み合わされた例としては、チオ尿素、テトラメチルチオ尿素、N-エチル-N'-プロピルチオ尿素、N, N'-ジメチルチオ尿素、などを挙げることができる。

n が 2 のとき、Z で表される置換基としては、アルキル基（ビシクロアルキル基などのシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（ビシクロアルケニル基などのシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基などが例として挙げられる。

### 【0078】

更に詳しくは、アルキル基（好ましくは炭素数 1 から 30 のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは、炭素数 3 から 30 の置換又は無置換のシクロアルキル基、例えば、シクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-ドデシルシクロヘキシル）、ビシクロアルキル基（好ましくは、炭素数 5 から 30 の置換若しくは無置換のビシクロアルキル基、例えば、ビシクロ[1, 2, 2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2, 2, 2]オクタン-3-イル）、アルケニル基（好ましくは炭素数 2 から 30 の置換又は無置換のアルケニル基、例えば、ビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、アルキニル基（好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換又は無置換のアルキニル基、例えば、エチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基、アリール基（好ましくは炭素数 6 から 30 の置換若しくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル）、ヘテロ環基（好ましくは 5 又は 6 員の置換若しくは無置換の、芳香族性基若しくは非芳香族性のヘテロ環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、更に好ましくは、炭素数 3 から 30 の 5 若しくは 6 員の芳香族のヘテロ環基である。例えば、2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル）、アシル基（好ましくはホルミル基、炭素数 2 から 30 の置換又は無置換のアルキルカルボニル基、炭素数 7 から 30 の置換若しくは無置換のアリールカルボニル基、炭素数 4 か

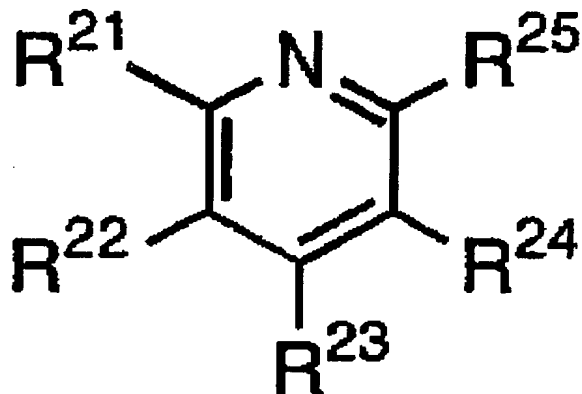
ら 30 の置換若しくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えば、アセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは、炭素数 7 から 30 の置換若しくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えば、フェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-t-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは、炭素数 2 から 30 の置換若しくは無置換アルコキシカルボニル基、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、t-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル)、カルバモイル基(好ましくは、炭素数 1 から 30 の置換若しくは無置換のカルバモイル、例えば、カルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジー n-オクチルカルバモイル、N-(メチルスルホニル)カルバモイル)、イミド基(好ましくは、N-スクシンイミド、N-フタルイミド)、が挙げられる。上記の置換基の中で、水素原子を有するものは、これを取り去り更に置換されていても良い。複合置換基の例としてはヒドロキシエトキシエチル基、ヒドロキシエチルチオエチル基、ジメチルアミノカルボニル基などを挙げることができる。

#### 【0079】

一般式(1)で表される化合物は、下記一般式(3)で表されるピリジン誘導体であることが好ましい。

#### 【0080】

## 【化 2】



## 【0081】

一般式 (3) において、R<sup>21</sup> - R<sup>25</sup> は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R<sup>21</sup> - R<sup>25</sup> で表される置換基の例としては、一般式 (1) の Y により形成される複素環の置換基を挙げることができる。一般式 (3) で表される化合物が置換基を有する場合、好ましい置換位置は、R<sup>22</sup> - R<sup>24</sup> である。R<sup>21</sup> - R<sup>25</sup> は互いに結合して、飽和又は不飽和の環を形成していてもよい。

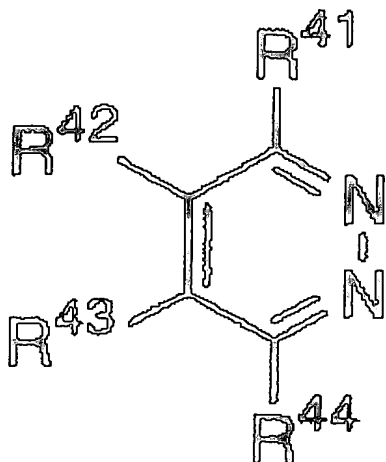
一般式 (3) で表される化合物は、その共役酸のテトラヒドロフラン／水 (3/2) 混合溶液中での 25℃ での酸解離定数 (pK<sub>a</sub>) が 3 ないし 8 であることが好ましい。より好ましくは、該酸解離定数 (pK<sub>a</sub>) は 4 ないし 7 である。

## 【0082】

一般式 (1) で表される化合物は、下記一般式 (4) で表されるピリダジン誘導体であることも好ましい。

## 【0083】

## 【化3】



## 【0084】

一般式(4)において、R<sup>41</sup>－R<sup>44</sup>は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R<sup>41</sup>－R<sup>44</sup>は互いに結合して、飽和又は不飽和の環を形成していてもよい。R<sup>41</sup>－R<sup>44</sup>で表される置換基の例としては、一般式(1)のYにより形成される複素環の置換基を挙げることができるが、更に好ましい基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基ならびにベンゾ縮環によるフタラジン環の形成が挙げられる。一般式(4)で表される化合物の窒素原子の隣接炭素にヒドロキシル基が置換した場合には、ピリダジノンとの間に平衡が存在する。

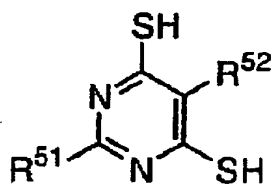
一般式(4)で表される化合物は、フタラジン環を形成していることが特に好ましく、このフタラジン環は更に、置換基を有していても良い。フタラジン環の好ましい置換基としては、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基などが挙げられる。

## 【0085】

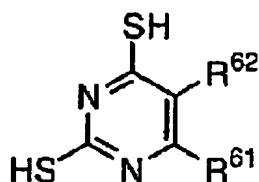
一般式(1)で表される化合物は、下記一般式(4)で表されるピリダジン誘導体であることも好ましい。

## 【0086】

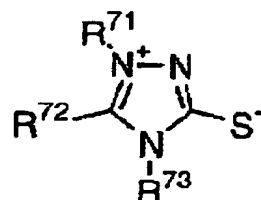
## 【化 4】



一般式 (5)



一般式 (6)



一般式 (7)

## 【0087】

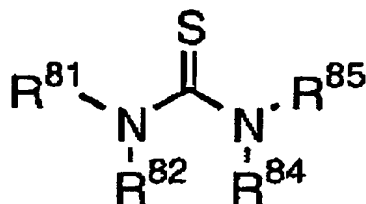
一般式 (5) — (7) において、R 5 1—R 5 2、R 6 1—R 6 2、R 7 1—R 7 3 は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。R 5 1—R 5 2、R 6 1—R 6 2、R 7 2 で表される置換基の例としては、一般式 (1) の Y により形成される複素環の置換基を挙げることができる。R 7 1、R 7 2 で表される置換基の例としては、アルキル基（ビシクロアルキル基等のシクロアルキル基を含む）、アルケニル基（ビシクロアルケニル基等のシクロアルケニル基を含む）、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基などを挙げることができる。R 5 1—R 5 2、R 6 1—R 6 2、R 7 1—R 7 3 は、それぞれ互いに結合して、飽和又は不飽和の環を形成していてもよい。

## 【0088】

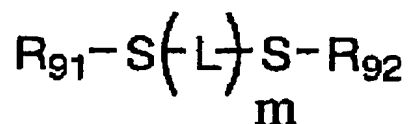
一般式 (2) で表される化合物は、下記一般式 (8) 又は (9) で表される化合物であることが好ましい。

## 【0089】

## 【化 5】



一般式 (8)



一般式 (9)

## 【0090】

一般式(8) — (9)において、R81—R85、R91—R92は、それぞれ独立に水素原子又は置換基を表す。Lは2価の連結基を表す。R81—R85、R91—R92で表される置換基としては、アルキル基(ビシクロアルキル基等のシクロアルキル基を含む)、アルケニル基(ビシクロアルケニル基等のシクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミド基などが例として挙げられる。

Lで表される2価の連結基は、好ましくは1ないし6原子分、さらに好ましくは1ないし3原子分の長さの連結基であり、更に置換基を有していてもよい。好ましい例としては—CH<sub>2</sub>—、—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、—CH(CH<sub>3</sub>)—、—CH(OH)CH<sub>2</sub>—、—CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>—などを挙げることができる。mは0又は1を表す。

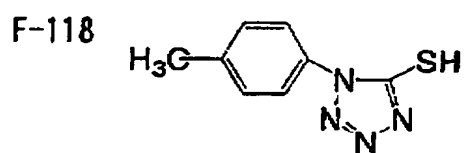
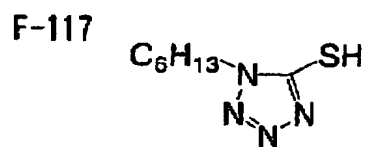
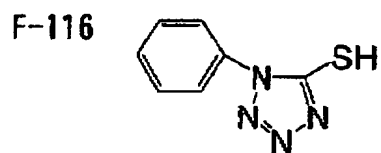
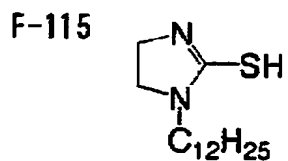
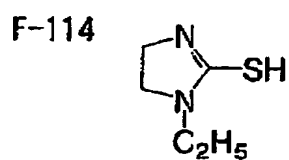
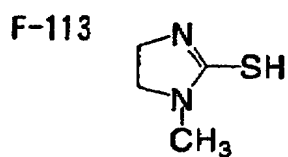
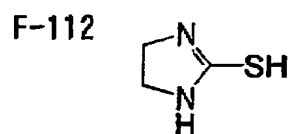
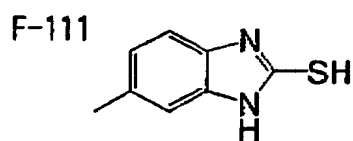
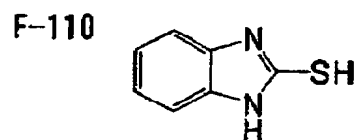
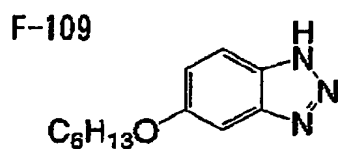
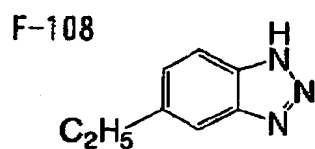
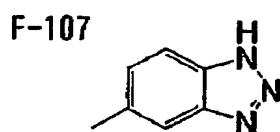
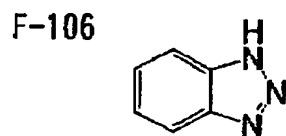
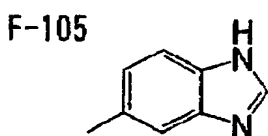
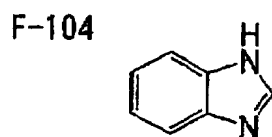
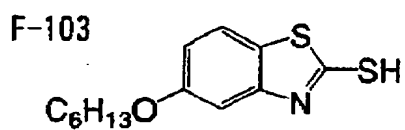
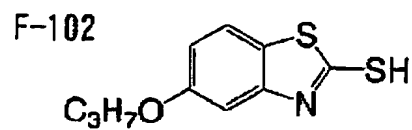
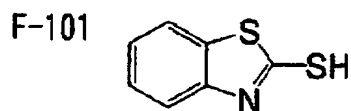
## 【0091】

以下に、一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物の好ましい例を挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

。

## 【0092】

## 【化 6】

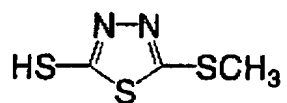


【0093】

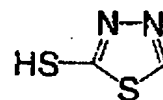


## 【化 7】

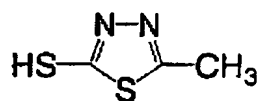
F-119



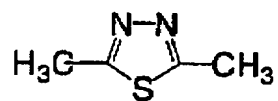
F-120



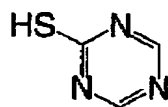
F-121



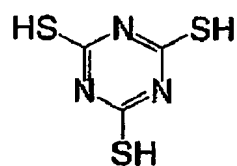
F-122



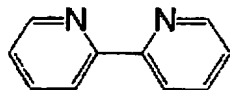
F-123



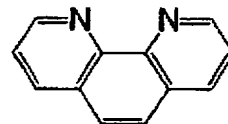
F-124



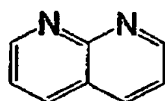
F-125



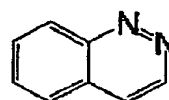
F-126



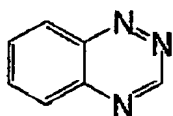
F-127



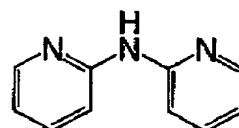
F-128



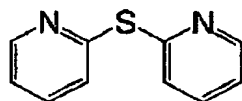
F-129



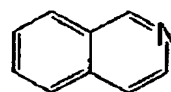
F-130



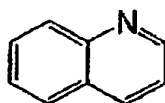
F-131



F-132

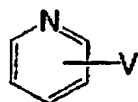


F-133



## 【0094】

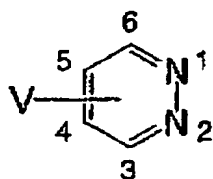
## 【化8】



化合物名	V
F-301	H
F-302	4-メチル
F-303	4-エチル
F-304	4-プロピル
F-305	2-メチル
F-306	2,6-ジメチル
F-307	3,4-ジメチル
F-308	2,4-ジメチル
F-309	3,5-ジメチル
F-310	2,4,6-トリメチル
F-311	4-フェニル
F-312	4-ベンジル
F-313	4-フェネチル
F-314	4-メトキシ
F-315	4-ベンジルオキシ
F-316	4-フェノキシ
F-317	4-(4-クロロフェニル)オキシ
F-318	4-(4-クロロベンジル)オキシ
F-319	4-(4-メチルベンジル)オキシ
F-320	4-(4-メトキシベンジル)オキシ
F-321	4-アミノ
F-322	4-ジメチルアミノ
F-323	2-ジメチルアミノ
F-324	4-アセチルアミノ
F-325	4-ベンゾイルアミノ
F-326	4-(4-ピリジル)
F-327	4-フェノキシカルボニル

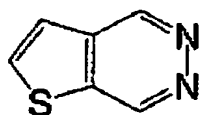
【0095】

【化9】



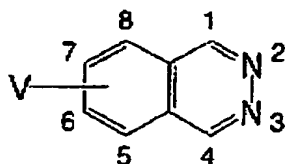
化合物名	V
F-401	H
F-402	4-メチル
F-403	4,5-ジメチル
F-404	3,4,5,6-テトラメチル
F-405	4-フェニル
F-406	4-ニトロ
F-407	4-クロロ
F-408	4-アミノ
F-409	4-ベンゾイルアミノ
F-410	4-アセチルアミノ
F-411	4-ヒドロキシ
F-412	4-メトキシ
F-413	4,5-ジメトキシ
F-414	3-ヒドロキシ
F-415	3-クロロ
F-416	3-メチル
F-417	3-メトキシ
F-418	3,6-ジヒドロキシ
F-419	4-ジメチルアミノ
F-420	4-アセチル

F-421



【0096】

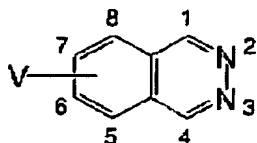
【化10】



化合物名	V
F-431	H
F-432	1-フェニル
F-433	1-(4-イソプロピルフェニル)
F-434	5-メチル
F-435	6-メチル
F-436	5,7-ジメチル
F-437	6,7-ジメチル
F-438	5,6,8-トリメチル
F-439	6-エチル
F-440	6-イソプロピル
F-441	6-イソブチル
F-442	6-プロピル
F-443	6-t-ブチル
F-444	6-sec-ブチル
F-445	6-シクロヘキシル
F-446	6-フェニル
F-447	6-ベンジル
F-448	6-チエニル
F-449	6-クロロ
F-450	6-ブロモ
F-451	6,7-ジクロロ
F-452	5,6,7,8-テトラクロロ
F-453	1-クロロ
F-454	1-メチル
F-455	6-アセチル

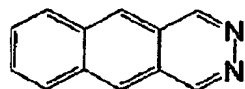
【0097】

## 【化11】

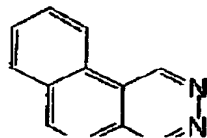


化合物名	V
F-456	6-ベンゾイル
F-457	6-カルボキシ
F-458	6-メトキシカルボニル
F-459	6-スルホ
F-460	6-ヒドロキシ
F-461	6,7-ジヒドロキシ
F-462	6-メトキシ
F-463	6,7-ジメトキシ
F-464	6,7-メチレンジオキシ
F-465	6-アセトキシ
F-466	5-ニトロ
F-467	6-ニトロ
F-468	5-アミノ
F-469	6-アミノ
F-470	5-ジメチルアミノ
F-471	6-ジメチルアミノ
F-472	4-(4-イソプロピルフェニル)-6-イソプロピル
F-473	4-(4-メチルフェニル)-6-メチル
F-474	1,4-ジカルボキシ
F-475	1,4-ジクロロ
F-476	1,4-ジ(メトキシカルボニル)
F-477	1,4-ジメチル

F-478

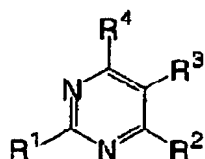


F-479



## 【0098】

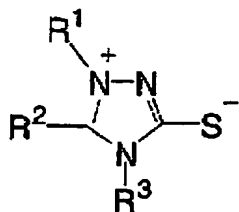
## 【化 12】



化合物	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$
F-501	SH	SH	H	H
F-502	SH	SH	H	OH
F-503	SH	SH	H	SH
F-504	SH	SH	H	CO <sub>2</sub> H
F-505	SH	SH	NH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>
F-506	SH	SH	H	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
F-507	SH	SH	H	NCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H)
F-508	NCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H)	SH	H	SH
F-509	NCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> Na)	SH	H	SH
F-510	SH	SH	H	NCH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H)
F-511	SH	SH	H	NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
F-512	SH	SH	H	CONHCH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
F-513	SH	SH	H	CON(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
F-514	SH	SH	H	N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
F-515	SH	SH	H	NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
F-516	SH	SH	H	
F-517	SH	SH	H	
F-518	SH	SH	H	-OC <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
F-519	SH	SH	H	-N(CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H) <sub>2</sub>
F-520	SH	SH	H	-N(CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>
F-521	SH	SH	H	CONH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>
F-522	SH	SH	H	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
F-523	SH	SH	H	CH <sub>2</sub> -
F-524	SH	SH	H	N(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> Na

【0099】

【化 13】

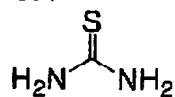


化合物	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
F-701	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
F-702	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
F-703	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
F-704	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
F-705	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
F-706	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H
F-707	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> H
F-708	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
F-709	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
F-710	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>
F-711	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
F-712	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
F-713	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	CH <sub>3</sub>
F-714	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
F-715	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
F-716	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
F-717	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
F-718	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
F-719	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>
F-720	CH <sub>3</sub>	H	C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>

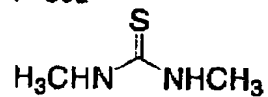
【0100】

## 【化 14】

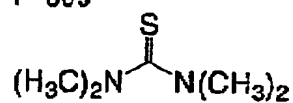
F-801



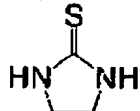
F-802



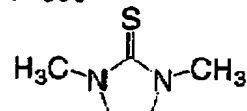
F-803



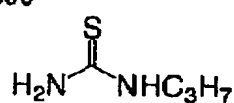
F-804



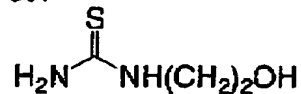
F-805



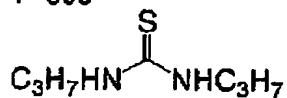
F-806



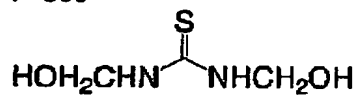
F-807



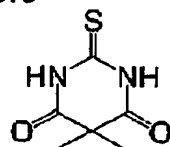
F-808



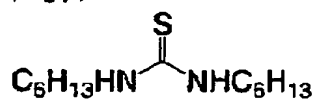
F-809



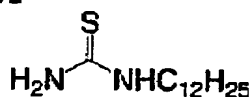
F-810



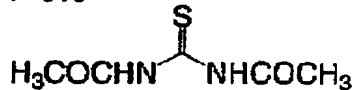
F-811



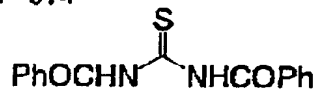
F-812



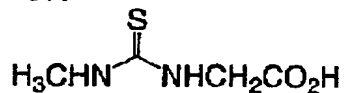
F-813



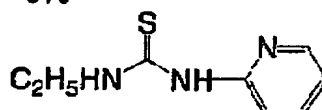
F-814



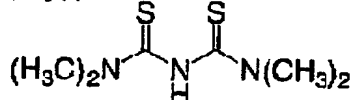
F-815



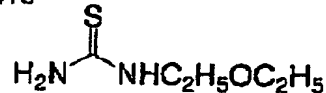
F-816



F-817



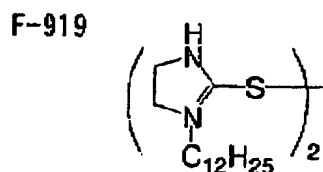
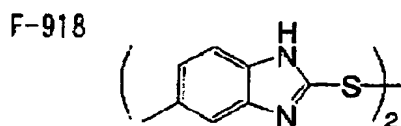
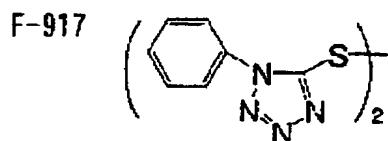
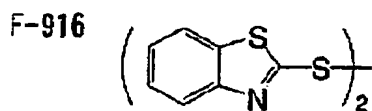
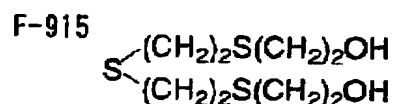
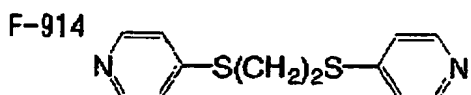
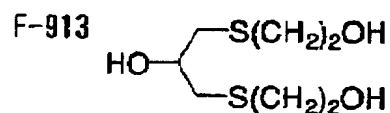
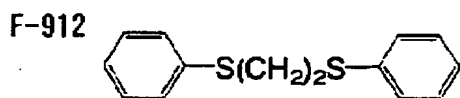
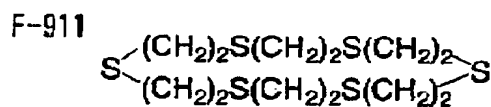
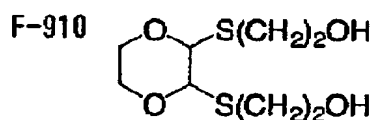
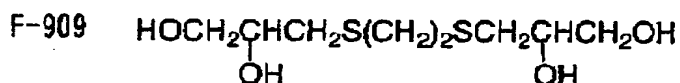
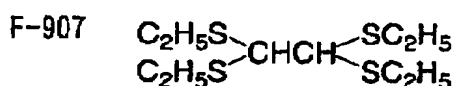
F-818



【 0 1 0 1 】



【化 1 5】



**【 0 1 0 2 】**

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、従来知られている色調剤の機能を果たす

場合は、色調剤と共通の化合物であることもできる。本発明におけるヨウ化銀錯形成剤が色調剤としての機能を有しない場合は、色調剤とともに併用して用いることができる。例えば、本発明における一般式(4)で示されるピリダジン誘導体の中には(例えばフトラジン)、色調剤として知られている化合物が存在する。しかしながら、フトラジン化合物は色調剤として熱現像感光材料で有効であることは知られていたが、本発明におけるヨウ化銀錯形成剤の機能を有することは全く知られていないし、また、ヨウ化銀錯形成剤の機能を有する化合物自体の認識も存在していなかったため、その機能を期待されることもなかった。フトラジン化合物を色調剤として用いる場合は、フトラジン単独で用いても良いし、異なるフトラジン誘導体を混合して用いることもできる。

#### 【0103】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤が、熱現像感光材料の生保存安定性に悪影響を与えず、かつ画像形成反応を妨害せずに有効に作用するためには、熱現像のために加熱されるまでは感光性ハロゲン化銀に作用せず、加熱された後、実質的に熱現像に対して影響が出ない段階より作用することが望ましい。そのためには、本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、固体状態で膜中に存在させるなど、感光性ハロゲン化銀とは分離した状態で膜中に存在せしめることが好ましい。隣接層に添加することも好ましい。本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、常温以下の温度では、固体で熱現像温度に加熱された時に融解するように化合物融点が適切な範囲にある化合物、あるいは融点調節剤の混合による融点の調節などの手段を組み合わせる用いるのが好ましい。

#### 【0104】

本発明において、画像保存性、特に、光照射下での画像保存性が大きく改良されるためには、熱現像後の感光性ハロゲン化銀の紫外可視吸収スペクトルの吸収強度が熱現像前と比較して80%以下であることが好ましく、40%以下であることが更に好ましく、20%以下であることが特に好ましい。最も好ましくは10%以下である。

#### 【0105】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分

散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフオスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

#### 【0106】

また、固体微粒子分散法としては、本発明におけるヨウ化銀錯形成剤の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。上記ミル類では分散媒体としてジルコニア等のビーズが使われるのが普通であり、これらのビーズから溶出するZr等が分散物中に混入することがある。分散条件にもよるが、通常は1ppm～1000ppmの範囲である。感材中のZrの含有量が銀1g当たり0.5mg以下であれば実用上差し支えない。

水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることが好ましい。

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は固体分散物として使用することが好ましい。

#### 【0107】

本発明におけるヨウ化銀錯形成剤は、感光性ハロゲン化銀に対して、1～5000モル%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10～1000モル%の範囲で、更に好ましくは50～300モル%の範囲である。

#### 【0108】

（ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物）

本発明においては、分子内に銀への吸着基と還元基を有する化合物（以下、「

吸着性レドックス化合物」と称する場合あり）、又はその前駆体を含有させることが好ましい。当該化合物は下記式（I）で表される化合物であることが好ましい。

【0109】

式（I）  $A-(W)_n-B$

〔式（I）中、Aはハロゲン化銀に吸着可能な基（以後、吸着基と呼ぶ）を表し、Wは2価の連結基を表し、nは0又は1を表し、Bは還元基を表す。〕

【0110】

式（I）中、Aで表される吸着基とはハロゲン化銀に直接吸着する基、又はハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基（又はその塩）、チオン基（ $-C(=S)-$ ）、窒素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、ジスルフィド基、カチオン性基、又はエチニル基等が挙げられる。

【0111】

吸着基としてメルカプト基（又はその塩）とは、メルカプト基（又はその塩）そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基（又はその塩）の置換したヘテロ環基又はアリール基又はアルキル基を表す。ここにヘテロ環基とは、少なくとも5員～7員の、単環若しくは縮合環の、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾチアゾール環基、ベンゾオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなっても良い。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン（ $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Ag^+$ 、 $Zn^{2+}$ 等）、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

吸着基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となって

いても良い。

吸着基としてチオン基とは、鎖状若しくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、又はジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

吸着基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀 ( $>N Ag$ ) を形成しうる  $-NH-$  基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、又は配位結合で銀イオンに配位し得る、 $'-S-'$  基又は  $'-Se-'$  基又は  $'-Te-'$  基又は  $'=N-'$  基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンゾイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフエン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチオフエン基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンゾセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンゾテルルアゾール基などが挙げられる。

吸着基としてスルフィド基又はジスルフィド基とは、 $'-S-'$  又は  $'-S-S-'$  の部分構造を有する基すべてが挙げられる。

吸着基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基又は4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基、イミダゾリオ基などが挙げられる。

吸着基としてエチニル基とは、 $-C \equiv CH$  基を意味し、該水素原子は置換されていてもよい。

上記の吸着基は任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0112】

さらに吸着基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書p4～p7に記載されているものが挙げられる。

#### 【0113】

式(I)中、Aで表される吸着基として好ましいものは、メルカプト置換ヘテロ環基(例えば2-メルカプトチアジアゾール基、2-メルカプト-5-アミノ

チアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズイミダゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアゾール基など)、又はイミノ銀 ( $>N Ag$ ) を形成しうる  $-NH-$  基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基 (例えばベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など) であり、さらに好ましい吸着基は2-メルカプトベンズイミダゾール基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基である。

#### 【0114】

式 (I) 中、Wは2価の連結基を表す。該連結基は写真性に悪影響を与えないものであればどのようなものでも構わない。例えば炭素原子、水素原子、酸素原子、窒素原子、硫黄原子から構成される2価の連結基が利用できる。具体的には炭素数1~20のアルキレン基 (例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等)、炭素数2~20のアルケニレン基、炭素数2~20のアルキニレン基、炭素数6~20のアリーレン基 (例えばフェニレン基、ナフチレン基等)、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_1-$ 、これらの連結基の組み合わせ等があげられる。ここで $R_1$ は水素原子、アルキル基、ヘテロ環基、アリール基を表わす。

Wで表される連結基は任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0115】

式 (I) 中、Bで表される還元基とは銀イオンを還元可能な基を表し、例えばホルミル基、アミノ基、アセチレン基やプロパルギル基などの3重結合基、メルカプト基、ヒドロキシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシウレタン類、ヒドロキシセミカルバジド類、レダクトン類 (レダクトン誘導体を含む)、アニリン類、フェノール類 (クロマン-6-オール類、2, 3-ジヒドロベンゾフラン-5-オール類、アミノフェノール類、スルホンアミドフェノール類、及びヒドロキノン類、カテコール類、レゾルシノール類、ベン

ゼントリオール類、ビスフェノール類のようなポリフェノール類を含む)、アシルヒドラジン類、カルバモイルヒドラジン類、3-ピラゾリドン類等から水素原子を1つ除去した残基が挙げられる。もちろん、これらは任意の置換基を有していても良い。

#### 【0116】

式(I)中、Bで表される還元基はその酸化電位を、藤嶋昭著「電気化学測定法」(150-208頁、技報堂出版)や日本化学会編著「実験化学講座」第4版(9巻282-344頁、丸善)に記載の測定法を用いて測定することができる。例えば回転ディスクボルタンメトリーの技法で、具体的には試料をメタノール:pH6.5、ブリットン-ロビンソン緩衝液(Britton-Robinson buffer)=10%:90%(容量%)の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、グラッシーカーボン製の回転ディスク電極(RDE)を作用電極に用い、白金線を対極に用い、飽和カロメル電極を参照電極に用いて、25℃、1000回転/分、20mV/秒のスweep速度で測定できる。得られたボルタモグラムから半波電位( $E_{1/2}$ )を求めることができる。

本発明におけるBで表される還元基は上記測定法で測定した場合、その酸化電位が約-0.3V~約1.0Vの範囲にあることが好ましい。より好ましくは約-0.1V~約0.8Vの範囲であり、特に好ましくは約0~約0.7Vの範囲である。

#### 【0117】

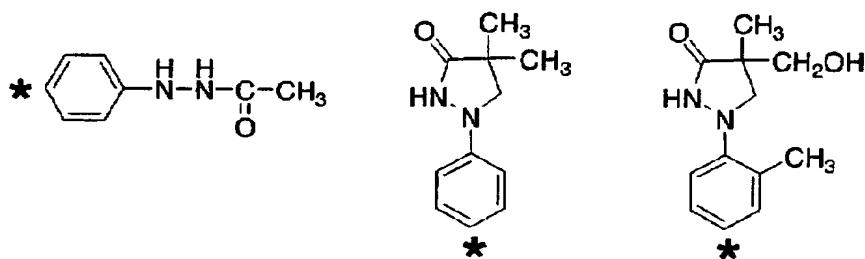
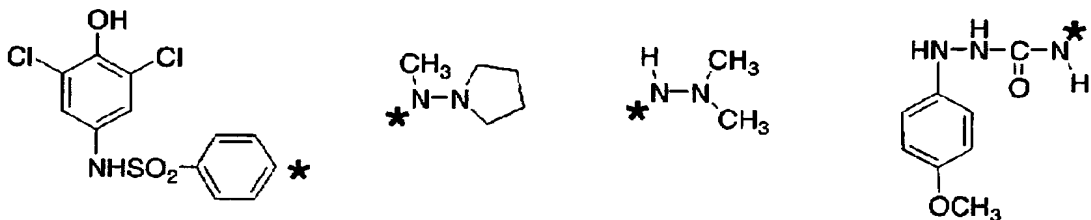
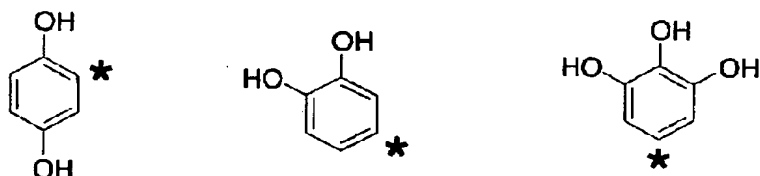
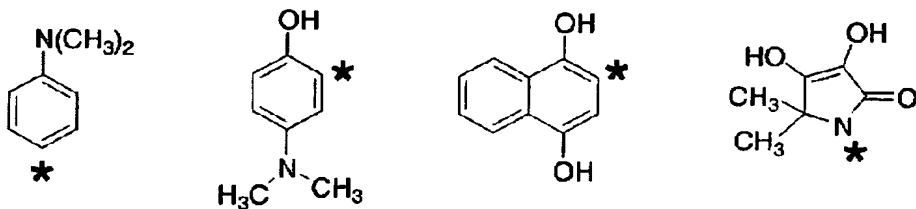
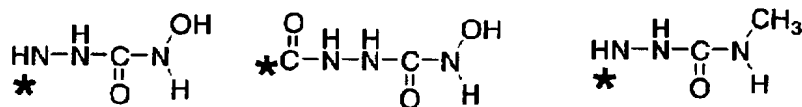
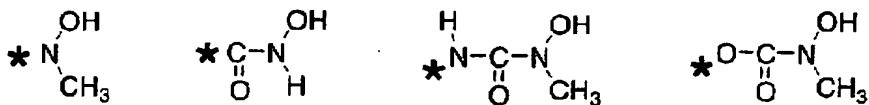
式(I)中、Bで表される還元基は好ましくはヒドロキシルアミン類、ヒドロキサム酸類、ヒドロキシウレア類、ヒドロキシセミカルバジド類、レダクトン類、フェノール類、アシルヒドラジン類、カルバモイルヒドラジン類、3-ピラゾリドン類から水素原子を1つ除去した残基である。

#### 【0118】

以下にBで表される還元基の具体例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。ここで\*印は式(I)において、A又はWと結合する位置を示す。

#### 【0119】

【化 1 6】



**【 0 1 2 0 】**

本発明における式（I）の化合物は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基又はポリマー鎖が組み込まれているものでもよい。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。



## 【0121】

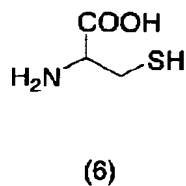
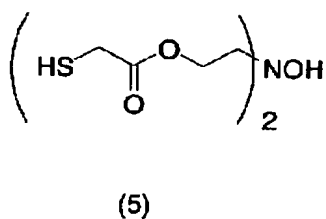
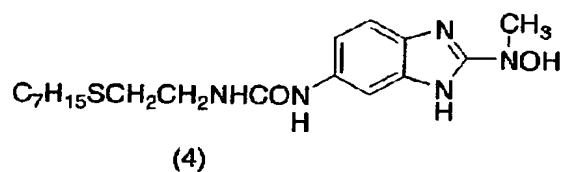
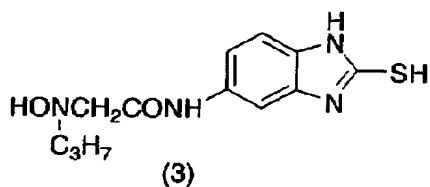
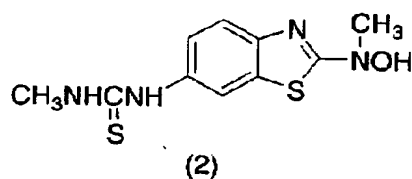
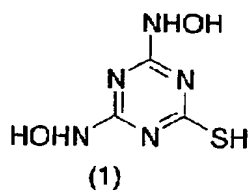
本発明における式 (I) の化合物はビス体、トリス体であっても良い。本発明における式 (I) の化合物の分子量は好ましくは 100～10000 の間であり、より好ましくは 120～1000 の間であり、特に好ましくは 150～500 の間である。

## 【0122】

以下に本発明における式 (I) の化合物を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

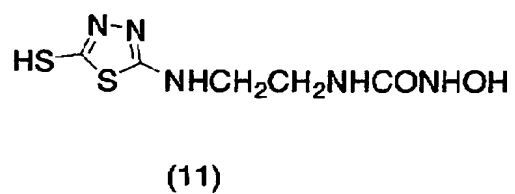
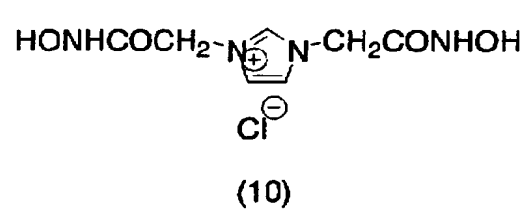
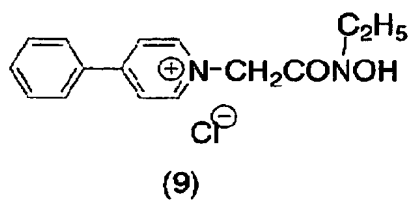
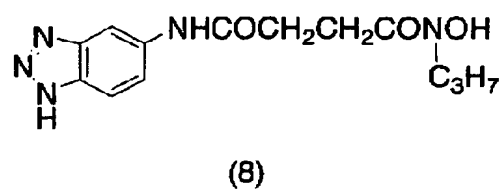
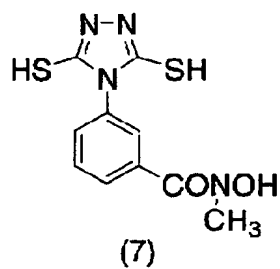
## 【0123】

## 【化17】



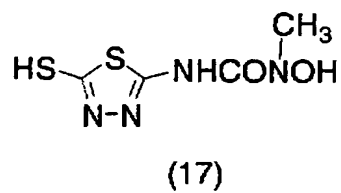
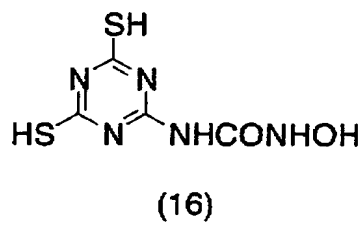
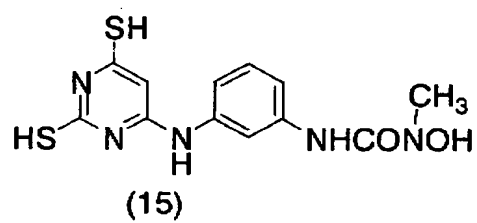
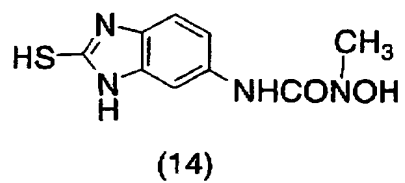
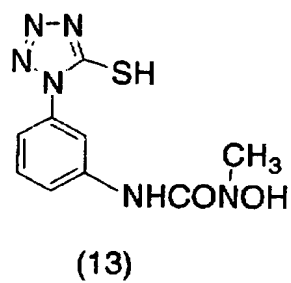
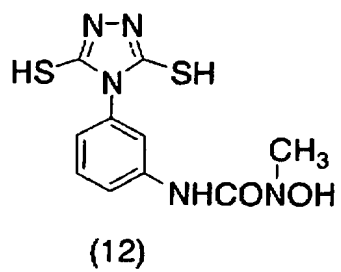
## 【0124】

## 【化 18】



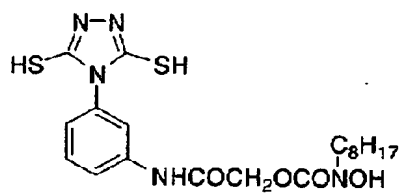
## 【0125】

【化 19】

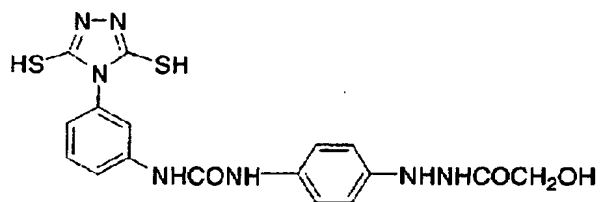


【0126】

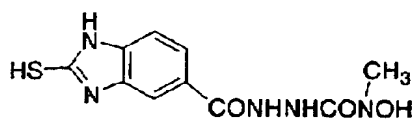
【化 20】



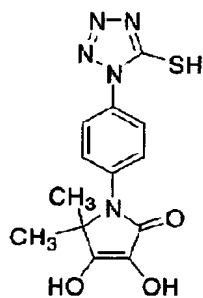
(18)



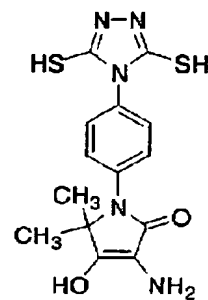
(19)



(20)



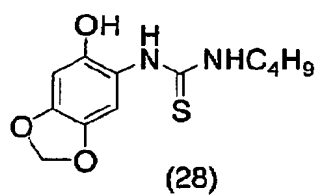
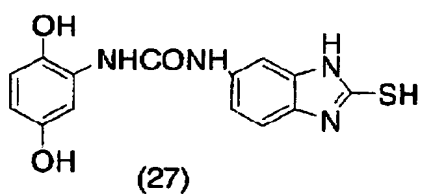
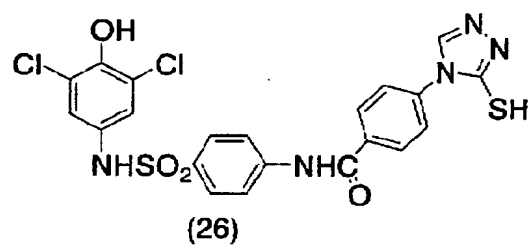
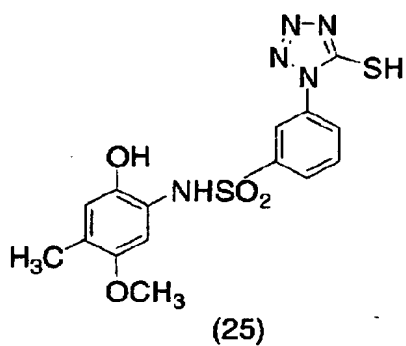
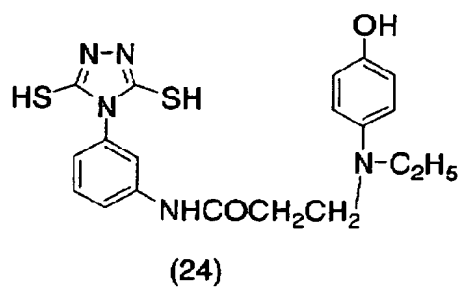
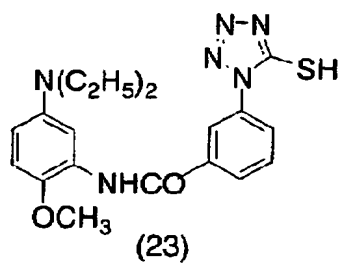
(21)



(22)

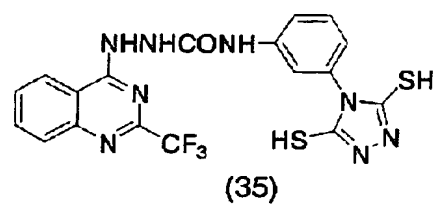
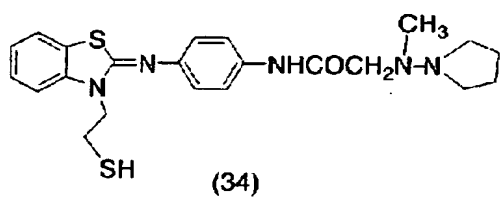
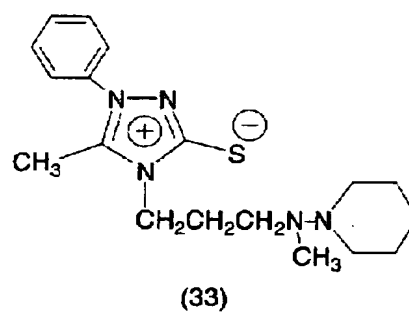
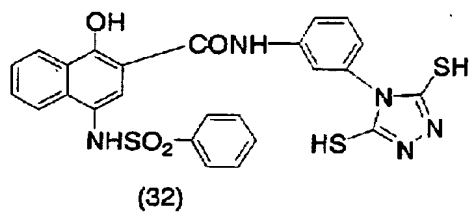
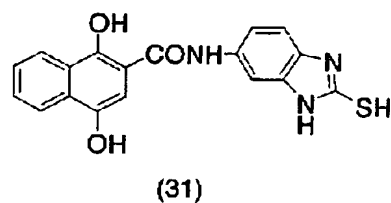
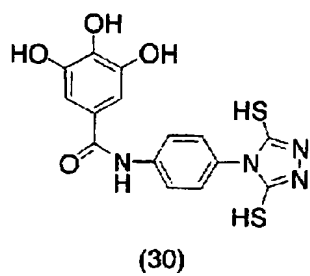
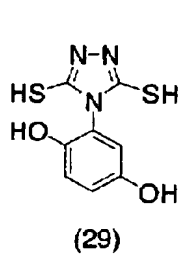
【0127】

【化 21】



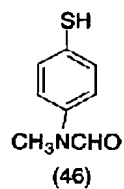
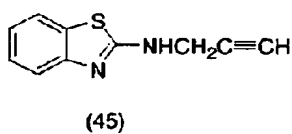
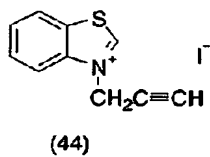
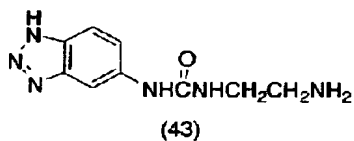
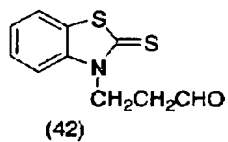
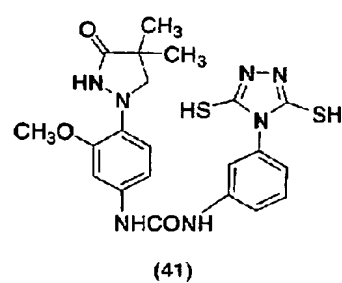
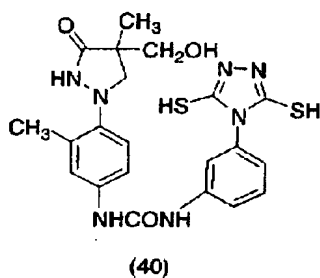
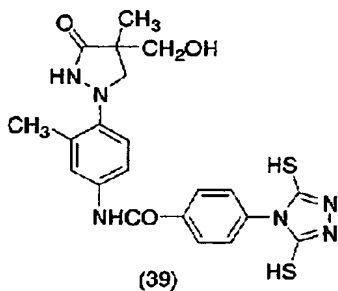
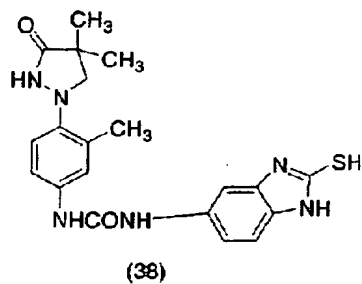
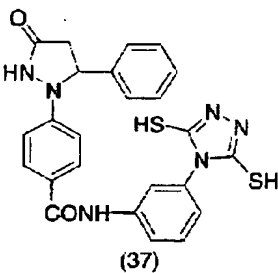
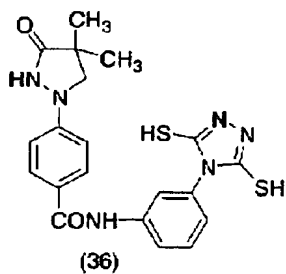
【0128】

## 【化 2 2】



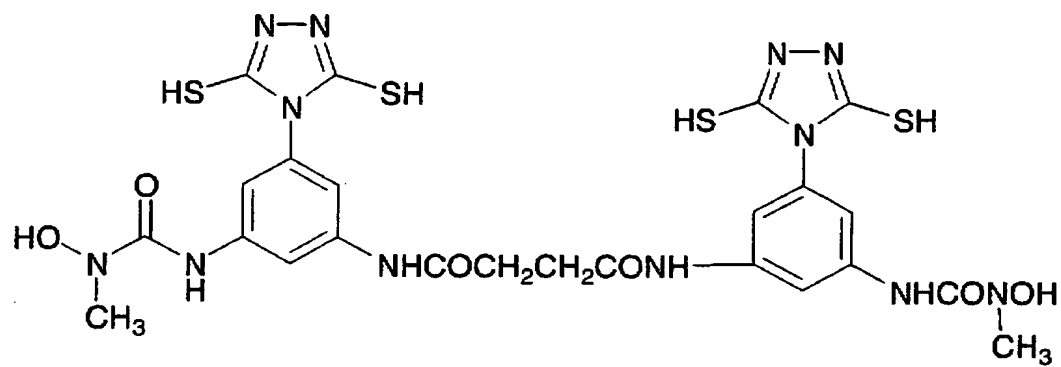
## 【0129】

【化 23】

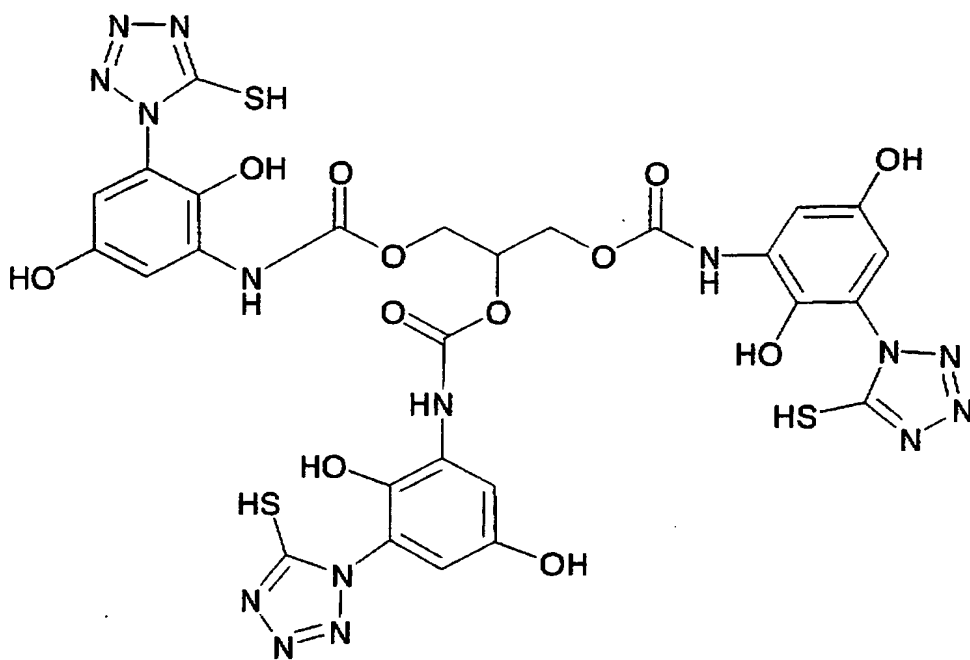


【0130】

## 【化 24】



(47)



(48)

## 【0131】

感光性ハロゲン化銀への吸着基と還元基を有する化合物の前駆体を、熱現像感光材料に添加しても良い。前駆体とは、熱現像時に結合が外れて、上記吸着性レドックス化合物を発生させる化合物である。このような化合物であれば特に制限はない。好ましく用いられる前駆体としては、吸着性レドックス化合物の還元基



の部位を脱離可能性基でブロックした化合物が挙げられ、該脱離可能性基が熱現像により外れるものである。

#### 【0132】

これらの化合物は公知の方法にならって容易に合成することが出来る。

本発明における式 (I) の化合物は、一種類の化合物を単独で用いてもよいが、同時に2種以上の化合物を用いることも好ましい。2種類以上の化合物を用いる場合、それらは同一層に添加しても、別層に添加してもよく、またそれぞれ添加方法が異なってもよい。

#### 【0133】

本発明における式 (I) の化合物は、ハロゲン化銀乳剤層に添加されることが好ましく、乳剤調製時に添加することがより好ましい。乳剤調製時に添加する場合、その工程中のいかなる場合に添加することも可能であり、その例を挙げると、ハロゲン化銀の粒子形成工程、脱塩工程の開始前、脱塩工程、化学熟成の開始前、化学熟成の工程、完成乳剤調製前の工程などを挙げることができる。またこれらの工程中の複数回にわけて添加することもできる。また乳剤層に使用するのが好ましいが、乳剤層とともに隣接する保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。

好ましい添加量は、上述した添加法や添加する化合物種に大きく依存するが、一般には感光性ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-6}$ ～1モル、好ましくは $1 \times 10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-1}$ モルさらに好ましくは $1 \times 10^{-4}$ ～ $1 \times 10^{-1}$ モルである。

#### 【0134】

本発明における式 (I) の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒又はこれらの混合溶媒に溶解して添加することができる。この際、酸又は塩基によってpHを適当に調整してもよく、また界面活性剤を共存させてもよい。さらに乳化分散物として高沸点有機溶媒に溶解させて添加することもできる。また、固体分散物として添加することもできる。

#### 【0135】

(1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子以上の電子を放出し得る化合

物)

本発明における熱現像感光材料は、1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子以上の電子を放出し得る化合物を含有することが好ましい。

【0136】

本発明の熱現像感光材料に含有される1電子酸化されて生成する1電子酸化体が1電子以上の電子を放出し得る化合物とは、以下のタイプ1～5から選ばれる化合物である。

【0137】

(タイプ1)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ2)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合開裂反応を伴って、さらにもう1電子を放出し得る化合物で、かつ同じ分子内にハロゲン化銀への吸着性を2つ以上有する化合物。

(タイプ3)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き結合形成過程を経た後に、さらに1電子若しくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ4)

1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続き分子内の環開裂反応を経た後に、さらに1電子若しくはそれ以上の電子を放出し得る化合物。

(タイプ5)

X-Yで表される化合物においてXは還元性を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続きX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物。

【0138】

上記タイプ1及びタイプ3～5の化合物のうち好ましいものは、「分子内にハロゲン化銀への吸着性を有する化合物」であるか、又は「分子内に、分光増感

色素の部分構造を有する化合物」である。より好ましくは「分子内にハロゲン化銀への吸着性基を有する化合物」である。タイプ1～4の化合物はより好ましくは「2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物」である。

# 【0139】

タイプ1～5の化合物について詳細に説明する。

タイプ1の化合物において「結合開裂反応」とは具体的に炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がさらにこれらに付随してもよい。タイプ1の化合物は1電子酸化されて1電子酸化体となった後に、初めて結合開裂反応を伴って、さらに2電子以上（好ましくは3電子以上）の電子を放出し得る化合物である。

# 【0140】

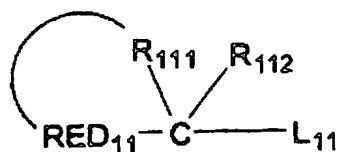
タイプ1の化合物のうち好ましい化合物は一般式（A）、一般式（B）、一般式（1）、一般式（2）又は一般式（3）で表される。

# 【0141】

一般式（A）

# 【化25】

一般式（A）

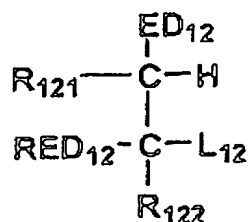


# 【0142】

一般式（B）

## 【化 26】

## 一般式 (B)



## 【0143】

一般式 (A) において  $\text{RED}_{11}$  は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 $\text{L}_{11}$  は脱離基を表す。 $\text{R}_{112}$  は水素原子又は置換基を表す。 $\text{R}_{111}$  は炭素原子 (C) 及び  $\text{RED}_{11}$  と共に、5 員若しくは 6 員の芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体、若しくはオクタヒドロ体に相当する環状構造を形成し得る非金属原子団を表す。

## 【0144】

一般式 (B) において  $\text{RED}_{12}$  は 1 電子酸化され得る還元性基を表し、 $\text{L}_{12}$  は脱離基を表す。 $\text{R}_{121}$  及び  $\text{R}_{122}$  は、それぞれ水素原子又は置換基を表す。 $\text{ED}_{12}$  は電子供与性基を表す。一般式 (B) において  $\text{R}_{121}$  と  $\text{RED}_{12}$ 、 $\text{R}_{121}$  と  $\text{R}_{122}$ 、又は  $\text{ED}_{12}$  と  $\text{RED}_{12}$  とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

## 【0145】

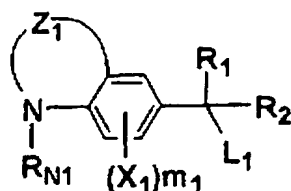
これら一般式 (A) 又は一般式 (B) で表される化合物は、 $\text{RED}_{11}$  又は  $\text{RED}_{12}$  で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に  $\text{L}_{11}$  又は  $\text{L}_{12}$  を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を 2 つ以上、好ましくは 3 つ以上放出し得る化合物である。

## 【0146】

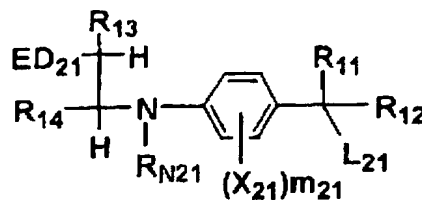
一般式 (1)、一般式 (2)、一般式 (3)

## 【化 27】

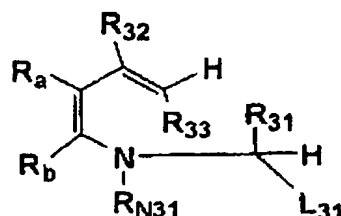
一般式(1)



一般式(2)



一般式(3)



## 【0147】

一般式(1)において $Z_1$ は窒素原子及びベンゼン環の2つの炭素原子と共に6員環を形成し得る原子団を表し、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_{N1}$ はそれぞれ水素原子又は置換基を表し、 $X_1$ はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 $m_1$ は0～3の整数を表し、 $L_1$ は脱離基を表す。一般式(2)において $ED_{21}$ は電子供与性基を表し、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{N21}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ はそれぞれ水素原子又は置換基を表し、 $X_{21}$ はベンゼン環に置換可能な置換基を表し、 $m_{21}$ は0～3の整数を表し、 $L_{21}$ は脱離基を表す。 $R_{N21}$ 、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $X_{21}$ 及び $ED_{21}$ は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。一般式(3)において $R_{32}$ 、 $R_{33}$ 、 $R_{31}$ 、 $R_{N31}$ 、 $R_a$ 、 $R_b$ はそれぞれ水素原子又は置換基を表し、 $L_{31}$ は脱離基を表す。但し $R_{N31}$ がアリール基以外の基を表す時、 $R_a$ 及び $R_b$ は互いに結合して芳香族環を形成する。

## 【0148】

これら化合物は1電子酸化された後、自発的に $L_1$ 、 $L_{21}$ 、又は $L_{31}$ を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を2つ以上、好ましくは3つ以上放出し得る化合物である。

## 【0149】

以下、先ず一般式(A)で表される化合物について詳しく説明する。

一般式 (A) において  $RED_{11}$  で表される 1 電子酸化され得る還元性基は、後述する  $R_{111}$  と結合して特定の環形成をし得る基であり、具体的には次の 1 価基から環形成をするのに適切な箇所の水素原子 1 個を除いた 2 価基が挙げられる。例えば、アルキルアミノ基、アリールアミノ基（アニリノ基、ナフチルアミノ基等）、ヘテロ環アミノ基（ベンズチアゾリルアミノ基、ピロリルアミノ基等）、アルキルチオ基、アリールチオ基（フェニルチオ基等）、ヘテロ環チオ基、アルコキシ基、アリールオキシ基（フェノキシ基等）、ヘテロ環オキシ基、アリール基（フェニル基、ナフチル基、アントラニル基等）、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基（5 員～7 員の、単環若しくは縮合環の、窒素原子、硫黄原子、酸素原子、セレン原子のうち少なくとも 1 つのヘテロ原子を含むヘテロ環で、その具体例としては、例えばテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環、インドリン環、インドール環、インダゾール環、カルバゾール環、フェノキサジン環、フェノチアジン環、ベンズチアゾリン環、ピロール環、イミダゾール環、チアゾリン環、ピペリジン環、ピロリジン環、モルホリン環、ベンゾイミダゾール環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、メチレンジオキシフェニル環等が挙げられる）である（以後、便宜上  $RED_{11}$  は 1 価基名として記述する）。 $RED_{11}$  は置換基を有していてもよい。

#### 【0150】

本発明において置換基とは、特に説明がない限り、以下の基から選ばれる置換基を意味する。ハロゲン原子、アルキル基（アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む）、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテロ環基（置換する位置は問わない）、4 級化された窒素原子を含むヘテロ環基（例えばピリジニオ基、イミダゾリオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基）、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基又はその塩、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、カルボンイミドイル基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基（エチレンオキシ基若しくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む

基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシ若しくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、又はヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシ若しくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、アンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキル若しくはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、又はヘテロ環)チオ基、(アルキル又はアリール)スルホニル基、(アルキル又はアリール)スルフィニル基、スルホ基又はその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基又はその塩、リン酸アミド若しくはリン酸エステル構造を含む基、等が挙げられる。これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

#### 【0151】

RED<sub>11</sub>として好ましくは、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基であり、さらに好ましくはアリールアミノ基(特にアニリノ基)、アリール基(特にフェニル基)である。これらが置換基を有する時、置換基として好ましくはハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基である。

但しRED<sub>11</sub>がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも1つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。ここに「電子供与性基」とは、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アシルアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも1つ含む5員の、単環若しくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基(例えばインドリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ベンズイミダゾリル基、チアゾリル基、ベンズチアゾリル基、インダゾリル基など)、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基(ピロリジニル基、インドリニル基、ペリジニル基、ピペラジニル基、モルホリノ基などで環状のアミノ基とも呼べる

基)である。ここで活性メチン基とは2つの「電子求引性基」で置換されたメチン基を意味し、ここに「電子求引性基」とはアシル基、アルコシカルボニル基、アリーールオキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリーールスルホニル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基、カルボンイミドイル基を意味する。ここで2つの電子求引性基は互いに結合して環状構造をとっていてもよい。

#### 【0152】

一般式(A)において $L_{11}$ は、具体的にはカルボキシ基若しくはその塩、シリル基、水素原子、トリアリールホウ素アニオン、トリアルキルスタニル基、トリアルキルゲルミル基、又は $CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す。ここにシリル基とは具体的にトリアルキルシリル基、アリーールジアルキルシリル基、トリアリールシリル基などを表し、任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0153】

$L_{11}$ がカルボキシ基の塩を表すとき、塩を形成するカウンターイオンとしてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられ、好ましくはアルカリ金属イオン又はアンモニウムイオンであり、アルカリ金属イオン(特に $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ イオン)が最も好ましい。

#### 【0154】

$L_{11}$ が $CR_{C1}R_{C2}R_{C3}$ 基を表す時、ここに $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリーール基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アリーールチオ基、アルキルアミノ基、アリーールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アルコキシ基、アリーールオキシ基、ヒドロキシ基を表し、これらが互いに結合して環状構造を形成していてもよく、さらに任意の置換基を有していてもよい。但し、 $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ のうち1つが水素原子若しくはアルキル基を表す時、残る2つが水素原子若しくはアルキル基を表すことはない。 $R_{C1}$ 、 $R_{C2}$ 、 $R_{C3}$ として好ましくは、それぞれ独立に、アルキル基、アリーール基(特にフェニル基)、アルキルチオ基、アリーールチオ基、アルキルアミノ基、アリーールアミノ基、ヘテロ環基、アルコキシ基、ヒドロキシ基で、具体的にその例を挙げると、フェニル基、p-ジ



メチルアミノフェニル基、p-メトキシフェニル基、2,4-ジメトキシフェニル基、p-ヒドロキシフェニル基、メチルチオ基、フェニルチオ基、フェノキシ基、メトキシ基、エトキシ基、ジメチルアミノ基、N-メチルアニリノ基、ジフェニルアミノ基、モルホリノ基、チオモルホリノ基、ヒドロキシ基などが挙げられる。またこれらが互いに結合して環状構造を形成する場合の例としては1,3-ジチオラン-2-イル基、1,3-ジチアン-2-イル基、N-メチル-1,3-チアゾリジン-2-イル基、N-ベンジル-ベンゾチアゾリジン-2-イル基などが挙げられる。

-C(R<sub>C1</sub>)(R<sub>C2</sub>)(R<sub>C3</sub>)基が、R<sub>C1</sub>、R<sub>C2</sub>、R<sub>C3</sub>についてそれぞれ上述した範囲内で選択された結果として、一般式(A)からL<sub>11</sub>を除いた残基と同じ基を表す場合もまた好ましい。

#### 【0155】

一般式(A)においてL<sub>11</sub>は、好ましくはカルボキシ基又はその塩、及び水素原子である。より好ましくはカルボキシ基又はその塩である。

#### 【0156】

L<sub>11</sub>が水素原子を表す時、一般式(A)で表される化合物は、分子内に内在する塩基部位を有していることが好ましい。この塩基部位の作用により、一般式(A)で表される化合物が酸化された後、L<sub>11</sub>で表される水素原子が脱プロトン化されて、ここからさらに電子が放出されるのである。

#### 【0157】

ここに塩基とは、具体的に約1~約10のpK<sub>a</sub>を示す酸の共役塩基である。例えば含窒素ヘテロ環類(ピリジン類、イミダゾール類、ベンゾイミダゾール類、チアゾール類など)、アニリン類、トリアルキルアミン類、アミノ基、炭素酸類(活性メチレンアニオンなど)、チオ酢酸アニオン、カルボキシレート(-COO<sup>-</sup>)、サルフェート(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、又はアミノオキシド(>N<sup>+</sup>(O<sup>-</sup>)-)などが挙げられる。好ましくは約1~約8のpK<sub>a</sub>を示す酸の共役塩基であり、カルボキシレート、サルフェート、又はアミノオキシドがより好ましく、カルボキシレートが特に好ましい。これらの塩基がアニオンを有する時、対カチオンを有していてもよく、その例としてはアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオ

ン、重金属イオン、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。これら塩基は、任意の位置で一般式 (A) で表される化合物に連結される。これら塩基部位が結合する位置としては、一般式 (A) の RED<sub>11</sub>、R<sub>111</sub>、R<sub>112</sub> の何れでもよく、またこれらの基の置換基に連結していてもよい。

#### 【0158】

一般式 (A) において R<sub>112</sub> は水素原子又は炭素原子に置換可能な置換基を表す。但し R<sub>112</sub> が L<sub>11</sub> と同じ基を表すことはない。

R<sub>112</sub> は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基 (フェニル基など)、アルコキシ基 (メトキシ基、エトキシ基、ベンジルオキシ基など)、ヒドロキシ基、アルキルチオ基 (メチルチオ基、ブチルチオ基など)、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、フェニル基、アルキルアミノ基である。

#### 【0159】

一般式 (A) において R<sub>111</sub> が形成する環状構造とは、5 員若しくは 6 員の芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体若しくはオクタヒドロ体に相当する環構造で、ここにヒドロ体とは、芳香族環 (芳香族ヘテロ環を含む) に内在する炭素-炭素 2 重結合 (又は炭素-窒素 2 重結合) が部分的に水素化された環構造を意味し、テトラヒドロ体とは 2 つの、ヘキサヒドロ体とは 3 つの、オクタヒドロ体とは 4 つの、炭素-炭素 2 重結合 (又は炭素-窒素 2 重結合) が水素化された構造を意味する。水素化されることで芳香族環は、部分的に水素化された非芳香族の環構造となる。

具体的には、ピロリジン環、イミダゾリジン環、チアゾリジン環、ピラゾリジン環及びオキサゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラリン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、及びテトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環、オクタヒドロフェナントリジン環等が挙げられる。これらの環構造は任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0160】

R<sub>111</sub>が形成する環状構造としてさらに好ましくは、ピロリジン環、イミダゾリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロピリミジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロカルバゾール環であり、特に好ましくは、ピロリジン環、ピペリジン環、ピペラジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環、テトラヒドロキナゾリン環、テトラヒドロキノキサリン環であり、最も好ましくはピロリジン環、ピペリジン環、テトラヒドロピリジン環、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロイソキノリン環である。

#### 【0161】

一般式 (B) において R E D<sub>12</sub>、L<sub>12</sub>は、それぞれ一般式 (A) の R E D<sub>11</sub>、L<sub>11</sub>に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。但し、R E D<sub>12</sub>は下記の環状構造を形成する場合以外は 1 価基であり、具体的には R E D<sub>11</sub>で記載した 1 価基名の基が挙げられる。R<sub>121</sub>及び R<sub>122</sub>は一般式 (A) の R<sub>112</sub>に同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。E D<sub>12</sub>は電子供与性基を表す。R<sub>121</sub>と R E D<sub>12</sub>、R<sub>121</sub>と R<sub>122</sub>、又は E D<sub>12</sub>と R E D<sub>12</sub>とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

#### 【0162】

一般式 (B) において E D<sub>12</sub>で表される電子供与性基とは、R E D<sub>11</sub>がアリール基を表すときの置換基として説明した電子供与性基と同じものである。E D<sub>12</sub>として好ましくはヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子を環内に少なくとも 1 つ含む 5 員の、単環若しくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、及びこれら電子供与性基で置換されたフェニル基であり、さらにヒドロキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、及びこれら電子供与性基で置換されたフェニル基（例えば p-ヒドロキシフェニル基、p-ジアルキルアミノフェニル基、o, p-ジアルコキシフェニル基等）がより好ましい。

## 【0163】

一般式 (B) において  $R_{121}$  と  $RED_{12}$ 、 $R_{122}$  と  $R_{121}$ 、又は  $ED_{12}$  と  $RED_{12}$  とは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここで形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環若しくはヘテロ環であって、5員～7員環の単環又は縮合環で、置換若しくは無置換の環状構造である。 $R_{121}$  と  $RED_{12}$  とが環構造を形成するとき、その具体例としては、一般式 (A) において  $R_{111}$  が形成する環状構造の例として挙げたものに加えて、ピロリン環、イミダゾリン環、チアゾリン環、ピラゾリン環、オキサゾリン環、インダン環、モルホリン環、インドリン環、テトラヒドロ-1, 4-オキサジン環、2, 3-ジヒドロベンゾ-1, 4-オキサジン環、テトラヒドロ-1, 4-チアジン環、2, 3-ジヒドロベンゾ-1, 4-チアジン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環等が挙げられる。 $ED_{12}$  と  $RED_{12}$  とが環構造を形成するとき、 $ED_{12}$  は好ましくはアミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基を表し、形成される環構造の具体例としては、テトラヒドロピラジン環、ピペラジン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロイソキノリン環などが挙げられる。 $R_{122}$  と  $R_{121}$  とが環構造を形成するとき、その具体例としてはシクロヘキサン環、シクロペンタン環などが挙げられる。

## 【0164】

次に一般式 (1) ～ (3) について説明する。

一般式 (1) ～ (3) において  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_{11}$ 、 $R_{12}$ 、 $R_{31}$  は、一般式 (A) の  $R_{112}$  と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。 $L_1$ 、 $L_{21}$ 、 $L_{31}$  は、一般式 (A) の  $L_{11}$  について説明した中で具体例として挙げた基と同じ脱離基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。 $X_1$ 、 $X_{21}$  で表される置換基としては、一般式 (A) の  $RED_{11}$  が置換基を有する時の置換基の例と同じであり、好ましい範囲も同じである。 $m_1$ 、 $m_{21}$  は好ましくは 0 ～ 2 の整数であり、より好ましくは 0 又は 1 である。

## 【0165】

$R_{N1}$ 、 $R_{N21}$ 、 $R_{N31}$  が置換基を表す時、置換基としてはアルキル基、アリール基、ヘテロ環基が好ましく、これらはさらに任意の置換基を有していてもよい。

R<sub>N1</sub>、R<sub>N21</sub>、R<sub>N31</sub>は水素原子、アルキル基又はアリール基が好ましく、水素原子又はアルキル基がより好ましい。

【0166】

R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、R<sub>33</sub>、R<sub>a</sub>、R<sub>b</sub>が置換基を表す時、置換基として好ましくは、アルキル基、アリール基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、アルコキシ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基などである。

【0167】

一般式(1)においてZ<sub>1</sub>が形成する6員環は、一般式(1)のベンゼン環と縮合した非芳香族のヘテロ環であり、具体的には縮合するベンゼン環も含めた環構造としてテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、テトラヒドロキナゾリン環であり、好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環である。これらは置換基を有していてもよい。

【0168】

一般式(2)においてED<sub>21</sub>は、一般式(B)のED<sub>12</sub>と同義の基であり、その好ましい範囲もまた同じである。

【0169】

一般式(2)においてR<sub>N21</sub>、R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>、X<sub>21</sub>及びED<sub>21</sub>のいずれか2つは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。ここでR<sub>N21</sub>とX<sub>21</sub>が結合して形成される環状構造とは、好ましくはベンゼン環と縮合した5員～7員の非芳香族の炭素環若しくはヘテロ環であって、その具体例としては、テトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環、2,3-ジヒドロ-5,6-ベンゾ-1,4-チアジン環などが挙げられる。好ましくはテトラヒドロキノリン環、テトラヒドロキノキサリン環、インドリン環である。

【0170】

一般式(3)においてR<sub>N31</sub>がアリール基以外の基を表す時、R<sub>a</sub>及びR<sub>b</sub>は互いに結合して芳香族環を形成する。ここに芳香族環とはアリール基(例えばフェニル基、ナフチル基)及び芳香族ヘテロ環基(例えばピリジン環基、ピロール環

基、キノリン環基、インドール環基など)であり、アリール基が好ましい。該芳香族環基は任意の置換基を有していてもよい。

一般式(3)において $R_a$ 及び $R_b$ は、互いに結合して芳香族環(特にフェニル基)を形成する場合が好ましい。

#### 【0171】

一般式(3)において $R_{32}$ は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、アミノ基などであり、ここに $R_{32}$ がヒドロキシ基を表す時、同時に $R_{33}$ が「電子求引性基」を表す場合も好ましい例の1つである。ここに「電子求引性基」とは、先に説明したものと同一であり、アシル基、アルコシキカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基が好ましい。

#### 【0172】

次にタイプ2の化合物について説明する。

タイプ2の化合物において「結合開裂反応」とは炭素-炭素、炭素-ケイ素、炭素-水素、炭素-ホウ素、炭素-スズ、炭素-ゲルマニウムの各元素間の結合の開裂を意味し、炭素-水素結合の開裂がこれに付随してもよい。

#### 【0173】

タイプ2の化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基を2つ以上(好ましくは2~6つ、より好ましくは2~4つ)有する化合物である。より好ましくは2つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。吸着性基の数は、好ましくは2~6、さらに好ましくは2~4が良い。吸着性基については後述する。

#### 【0174】

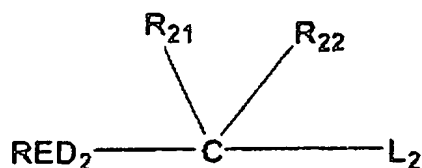
タイプ2の化合物のうち好ましい化合物は一般式(C)で表される。

#### 【0175】

一般式(C)

## 【化 28】

一般式 (C)



## 【0176】

ここに一般式 (C) で表される化合物は、 $RED_2$  で表される還元性基が 1 電子酸化された後、自発的に  $L_2$  を結合開裂反応により離脱することで、これに伴いさらに電子を 1 つ放出し得る化合物である。

## 【0177】

一般式 (C) において  $RED_2$  は一般式 (B) の  $RED_{12}$  と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。 $L_2$  は一般式 (A) の  $L_{11}$  について説明したのと同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。なお  $L_2$  がシリル基を表す時、該化合物は分子内に、2 つ以上のメルカプト基で置換された含窒素ヘテロ環基を吸着性基として有する化合物である。 $R_{21}$ 、 $R_{22}$  は水素原子又は置換基を表し、これらは一般式 (A) の  $R_{112}$  と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。 $RED_2$  と  $R_{21}$  とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。

## 【0178】

ここで形成される環構造とは、5 員～7 員の、単環若しくは縮合環の、非芳香族の炭素環又はヘテロ環であり、置換基を有していてもよい。但し該環構造が、芳香族環又は芳香族ヘテロ環のテトラヒドロ体、ヘキサヒドロ体若しくはオクタヒドロ体に相当する環構造であることはない。環構造として好ましくは、芳香族環又は芳香族ヘテロ環のジヒドロ体に相当する環構造で、その具体例としては、例えば 2-ピロリン環、2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 4-ジヒドロピリジン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、2, 3-ジヒドロベンゾチオフェン環、2, 3-ジヒドロベンゾフラン環、ベンゾ- $\alpha$ -ピラン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキ

ノキサリン環などが挙げられ、好ましくは 2-イミダゾリン環、2-チアゾリン環、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、ベンゾオキサゾリン環、1, 2-ジヒドロピリジン環、1, 2-ジヒドロキノリン環、1, 2-ジヒドロキナゾリン環、1, 2-ジヒドロキノキサリン環などであり、インドリン環、ベンゾイミダゾリン環、ベンゾチアゾリン環、1, 2-ジヒドロキノリン環がより好ましく、インドリン環が特に好ましい。

#### 【0179】

次にタイプ 3 の化合物について説明する。

タイプ 3 の化合物において「結合形成過程」とは炭素-炭素、炭素-窒素、炭素-硫黄、炭素-酸素などの原子間結合の形成を意味する。

#### 【0180】

タイプ 3 の化合物は好ましくは、1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が、引き続いて分子内に共存する反応性基部位（炭素-炭素 2 重結合部位、炭素-炭素 3 重結合部位、芳香族基部位、又はベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位）と反応して結合を形成した後に、さらに 1 電子若しくはそれ以上の電子を放出し得ることを特徴とする化合物である。

#### 【0181】

さらに詳細に述べるとタイプ 3 の化合物は、1 電子酸化されて生成するその 1 電子酸化体（カチオンラジカル種、又はそこからプロトンの脱離により生成する中性のラジカル種）が、同じ分子内に共存する上記反応性基と反応し、結合を形成して、分子内に新たに環構造を有するラジカル種を生成する。そしてこのラジカル種から、直接若しくはプロトンの脱離を伴って、2 電子目の電子が放出される特徴を有している。

そしてさらにタイプ 3 の化合物の中には、そうして生成した 2 電子酸化体がある場合、あるいは加水分解反応を受けた後に、またある場合には直接プロトンの移動を伴う互変異性化反応を起して、そこからさらに 1 電子以上、通常 2 電子以上の電子を放出する場合がある。あるいはまたこうした互変異性化反応を経由せずに直接 2 電子酸化体から、さらに 1 電子以上、通常 2 電子以上の電子を放出する能力を有しているものも含まれる。



## 【0182】

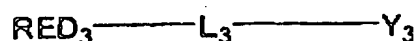
タイプ3の化合物は好ましくは、一般式(D)で表される。

## 【0183】

一般式(D)

## 【化29】

一般式(D)



## 【0184】

一般式(D)においてRED<sub>3</sub>は1電子酸化され得る還元性基を表し、Y<sub>3</sub>はRED<sub>3</sub>が1電子酸化された後に反応する反応性基部位を表し、具体的には炭素-炭素2重結合部位、炭素-炭素3重結合部位、芳香族基部位、又はベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す。L<sub>3</sub>はRED<sub>3</sub>とY<sub>3</sub>とを連結する連結基を表す。

## 【0185】

RED<sub>3</sub>は一般式(B)のRED<sub>12</sub>と同義の基を表し、好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリール基、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基(特に含窒素ヘテロ環基が好ましい)であり、さらに好ましくはアリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、アリール基、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基であり、このうちヘテロ環基に関しては、テトラヒドロキノリン環基、テトラヒドロキノキサリン環基、テトラヒドロキナゾリン環基、インドリン環基、インドール環基、カルバゾール環基、フェノキサジン環基、フェノチアジン環基、ベンゾチアゾリン環基、ピロール環基、イミダゾール環基、チアゾール環基、ベンゾイミダゾール環基、ベンゾイミダゾリン環基、ベンゾチアゾリン環基、3,4-メチレンジオキシフェニル-1-イル基などが好ましい。

RED<sub>3</sub>として特に好ましくはアリールアミノ基(特にアニリノ基)、アリール基(特にフェニル基)、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基である。

## 【0186】

ここで  $RED_3$  がアリール基を表す時、アリール基は少なくとも 1 つの「電子供与性基」を有していることが好ましい。「電子供与性基」は先に説明したものと同一である。

#### 【0187】

$RED_3$  がアリール基を表す時、そのアリール基の置換基としてより好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、メルカプト基、スルホンアミド基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、さらに好ましくはアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、活性メチン基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基であり、最も好ましくはアルキルアミノ基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基である。

#### 【0188】

$Y_3$  で表される炭素-炭素 2 重結合部位を含む有機基（例えばビニル基）が置換基を有するとき、その置換基として好ましくは、アルキル基、フェニル基、アシル基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などであり、ここに電子供与性基として好ましくは、アルコキシ基、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよく、例えばトリメチルシリルオキシ基、*t*-ブチルジメチルシリルオキシ基、トリフェニルシリルオキシ基、トリエチルシリルオキシ基、フェニルジメチルシリルオキシ基などが挙げられる）、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、スルホンアミド基、活性メチン基、メルカプト基、アルキルチオ基、及びこれら電子供与性基を置換基に有するフェニル基である。

#### 【0189】

なおここで炭素-炭素 2 重結合部位を含む有機基が置換基としてヒドロキシ基を有する時、 $Y_3$  は右記部分構造： $>C_1=C_2(-OH)-$  を含むことになるが、これは互変異性化して右記部分構造： $>C_1H-C_2(=O)-$  となっても良い。さらにこの場合に、該  $C_1$  炭素に置換する置換基が電子求引性基である場合もまた好ましく、この場合  $Y_3$  は「活性メチレン基」又は「活性メチン基」の部分構造を有することになる。このような活性メチレン基又は活性メチン基の部分構造を与え得る電子求引性基とは、上述の「活性メチン基」の説明の中で説明

したものと同一である。

#### 【0190】

Y<sub>3</sub>で表される炭素-炭素3重結合部位を含む有機基（例えばエチニル基）が置換基を有するとき、その置換基としてはアルキル基、フェニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、電子供与基などが好ましい。

#### 【0191】

Y<sub>3</sub>が芳香族基部位を含む有機基を表す時、芳香族基として好ましくは電子供与性基を置換基として有するアリール基（特にフェニル基が好ましい）又はインドール環基で、ここに電子供与性基として好ましくは、ヒドロキシ基（シリル基で保護されていてもよい）、アルコキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、活性メチン基、スルホンアミド基、メルカプト基である。

#### 【0192】

Y<sub>3</sub>がベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基部位を含む有機基を表す時、ベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基として好ましくはアニリン構造を部分構造として内在するもので、例えば、インドリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン環基、1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノキサリン環基、4-キノロン環基などが挙げられる。

#### 【0193】

Y<sub>3</sub>で表される反応性基としてより好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、芳香族基部位、又はベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基を含む有機基である。さらに好ましくは、炭素-炭素2重結合部位、電子供与性基を置換基として有するフェニル基、インドール環基、アニリン構造を部分構造として内在するベンゾ縮環の非芳香族ヘテロ環基である。ここに炭素-炭素2重結合部位は少なくとも1つの電子供与性基を置換基として有することがより好ましい。

#### 【0194】

Y<sub>3</sub>で表される反応性基が、これまでに説明した範囲から選択された結果として、RED<sub>3</sub>で表される還元性基と同じ部分構造を有する場合もまた、一般式（D）で表される化合物の好ましい例である。

#### 【0195】

$L_3$ は、 $RED_3$ と $Y_3$ とを連結する連結基を表し、具体的には単結合、アルキレン基、アリーレン基、ヘテロ環基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR_N-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 、 $-P(=O)-$ の各基の単独、又はこれらの基の組み合わせからなる基を表す。ここに $R_N$ は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表す。 $L_3$ で表される連結基は任意の置換基を有していてもよい。 $L_3$ で表される連結基は、 $RED_3$ 及び $Y_3$ で表される基の任意の位置で、それぞれの任意の1個の水素原子と置換する形で、連結され得る。

$L_3$ の好ましい例としては、単結合、アルキレン基（特にメチレン基、エチレン基、プロピレン基）、アリーレン基（特にフェニレン基）、 $-C(=O)-$ 基、 $-O-$ 基、 $-NH-$ 基、 $-N$ （アルキル基）基、及びこれらの基の組み合わせからなる2価の連結基が挙げられる。

#### 【0196】

$L_3$ で表される基は、 $RED_3$ が酸化されて生成するカチオンラジカル種（ $X^+\cdot$ ）、又はそこからプロトンの脱離を伴って生成するラジカル種（ $X\cdot$ ）と、 $Y_3$ で表される反応性基とが反応して結合形成する際、これに関わる原子団が、 $L_3$ を含めて3～7員の環状構造を形成しうることが好ましい。この為にはラジカル種（ $X^+\cdot$ 又は $X\cdot$ ）、 $Y$ で表される反応性基、及び $L$ が、3～7個の原子団で連結されていることが好ましい。

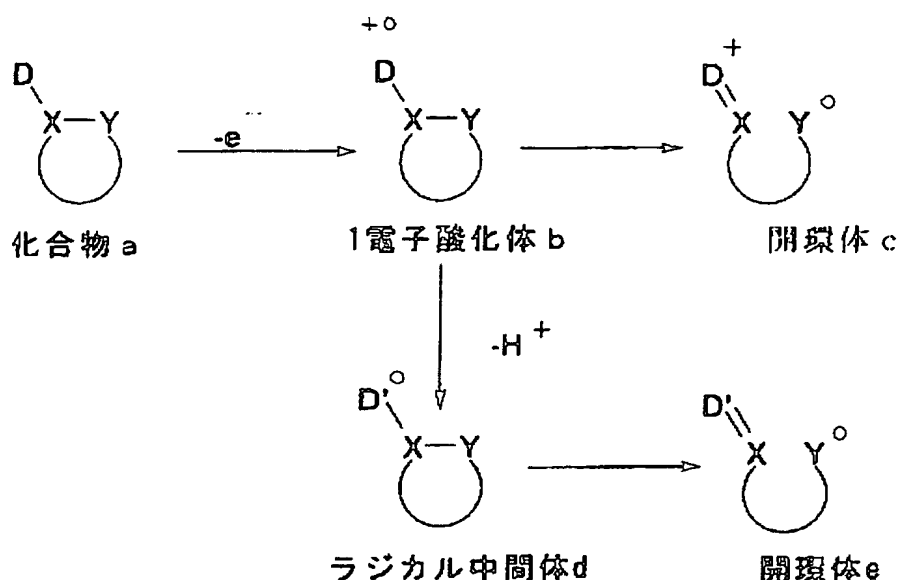
#### 【0197】

次にタイプ4の化合物について説明する。

タイプ4の化合物は還元性基の置換した環構造を有する化合物であり、該還元性基が1電子酸化された後、環構造の開裂反応を伴ってさらに1電子若しくはそれ以上の電子を放出しうる化合物である。ここで言う環構造の開裂反応とは、下記で表される形式のものを意味する。

#### 【0198】

## 【化30】



## 【0199】

式中、化合物 **a** はタイプ 4 の化合物を表す。化合物 **a** 中、D は還元性基を表し、X、Y は環構造中の 1 電子酸化後に開裂する結合を形成している原子を表す。まず化合物 **a** が 1 電子酸化されて、1 電子酸化体 **b** を生成する。ここから D-X の単結合が 2 重結合になると同時に X-Y の結合が切断され開環体 **c** が生成する。あるいはまた 1 電子酸化体 **b** からプロトンの脱離を伴ってラジカル中間体 **d** が生成し、ここから同様に開環体 **e** を生成する経路をとる場合もある。このように生成した開環体 **c** 又は **e** から、引き続きさらに 1 つ以上の電子が放出される点にこれらの化合物の特徴がある。

## 【0200】

タイプ 4 の化合物が有する環構造とは、3～7 員環の炭素環又はヘテロ環であり、単環若しくは縮環の、飽和若しくは不飽和の非芳香族の環を表す。好ましくは飽和の環構造であり、より好ましくは 3 員環あるいは 4 員環である。好ましい環構造としてはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アジリジン環、アゼチジン環、エプスルフィド環、チエタン環が挙げられる。より好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環、オキシラン環、オキセタン環、アゼチジン環であり、特に好ましくはシクロプロパン環、シクロブタン環

、アゼチジン環である。環構造は任意の置換基を有していても良い。

【0201】

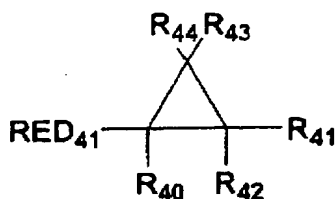
タイプ4の化合物は好ましくは一般式(E)又は(F)で表される。

【0202】

一般式(E)

【化31】

一般式(E)

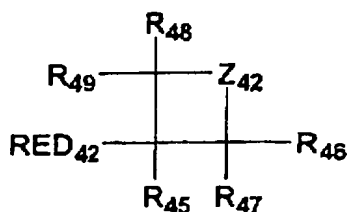


【0203】

一般式(F)

【化32】

一般式(F)



【0204】

一般式(E)及び一般式(F)においてRED<sub>41</sub>及びRED<sub>42</sub>は、それぞれ一般式(B)のRED<sub>12</sub>と同義の基を表し、その好ましい範囲もまた同じである。R<sub>40</sub>~R<sub>44</sub>及びR<sub>45</sub>~R<sub>49</sub>は、それぞれ水素原子又は置換基を表す。一般式(F)においてZ<sub>42</sub>は、-CR<sub>420</sub>R<sub>421</sub>-, -NR<sub>423</sub>-, 又はO-を表す。ここにR<sub>420</sub>、R<sub>421</sub>は、それぞれ水素原子又は置換基を表し、R<sub>423</sub>は水素原子、アルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表す。

【0205】

一般式 (E) 及び一般式 (F) において  $R_{40}$  及び  $R_{45}$  は、好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を表し、水素原子、アルキル基、アリール基がより好ましい。 $R_{41} \sim R_{44}$  及び  $R_{46} \sim R_{49}$  として好ましくは水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヘテロ環基、アリールチオ基、アルキルチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。

#### 【0206】

$R_{41} \sim R_{44}$  は、これらのうち少なくとも 1 つがドナー性基である場合と、 $R_{41}$  と  $R_{42}$ 、あるいは  $R_{43}$  と  $R_{44}$  がともに電子求引性基である場合が好ましい。より好ましくは  $R_{41} \sim R_{44}$  の少なくとも 1 つがドナー性基である場合である。さらに好ましくは  $R_{41} \sim R_{44}$  の少なくとも 1 つがドナー性基であり且つ、 $R_{41} \sim R_{44}$  の中でドナー性基でない基が水素原子又はアルキル基である場合である。

#### 【0207】

ここで言うドナー性基とは、「電子供与性基」、又は少なくとも 1 つの「電子供与性基」で置換されたアリール基である。ドナー性基として好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、窒素原子を環内に少なくとも 1 つ含む 5 員の、単環若しくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基、窒素原子で置換する非芳香族含窒素ヘテロ環基、少なくとも 1 つの電子供与性基で置換されたフェニル基が用いられる。より好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも 1 つ含む 5 員の、単環若しくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（インドール環、ピロール環、カルバゾール環など）、電子供与性基で置換されたフェニル基（3 つ以上のアルコキシ基で置換されたフェニル基、ヒドロキシ基又はアルキルアミノ基又はアリールアミノ基で置換されたフェニル基など）が用いられる。特に好ましくはアリールアミノ基、窒素原子を環内に少なくとも 1 つ含む 5 員の、単環若しくは縮合環の、電子過剰な芳香族ヘテロ環基（特に 3-インドリル基）、電子供与性基で置換されたフェニル基（特にトリアルコキシフェニル基、アルキルアミノ基又はアリールアミノ基で置換されたフェニル基）が用いられる。

#### 【0208】

Z<sub>42</sub>として好ましくは-CR<sub>420</sub>R<sub>421</sub>-又はNR<sub>423</sub>-であり、より好ましくは-NR<sub>423</sub>-である。R<sub>420</sub>、R<sub>421</sub>は好ましくは、水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アシルアミノ基、スルホンアミノ基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基である。R<sub>423</sub>は好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基、芳香族ヘテロ環基を表し、より好ましくは水素原子、アルキル基、アリール基である。

#### 【0209】

R<sub>40</sub>～R<sub>49</sub>及びR<sub>420</sub>、R<sub>421</sub>、R<sub>423</sub>の各基が置換基である場合にはそれぞれ総炭素数が40以下のものが好ましく、より好ましくは総炭素数30以下で、特に好ましくは総炭素数15以下である。またこれらの置換基は互いに結合して、あるいは分子中の他の部位（RED<sub>41</sub>、RED<sub>42</sub>あるいはZ<sub>42</sub>）と結合して環を形成していても良い。

#### 【0210】

本発明におけるタイプ1～4の化合物において、ハロゲン化銀への吸着性基とは、ハロゲン化銀に直接吸着する基、又はハロゲン化銀への吸着を促進する基であり、具体的には、メルカプト基（又はその塩）、チオン基（-C(=S)-）、窒素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基、スルフィド基、カチオン性基、又はエチニル基である。但し、本発明におけるタイプ2の化合物においては、吸着性基としてスルフィド基は含まれない。

#### 【0211】

吸着性基としてメルカプト基（又はその塩）とは、メルカプト基（又はその塩）そのものを意味すると同時に、より好ましくは、少なくとも1つのメルカプト基（又はその塩）の置換したヘテロ環基又はアリール基又はアルキル基を表す。ここにヘテロ環基は、5員～7員の、単環若しくは縮合環の、芳香族又は非芳香族のヘテロ環基で、例えばイミダゾール環基、チアゾール環基、オキサゾール環基、ベンズイミダゾール環基、ベンズチアゾール環基、ベンズオキサゾール環基、トリアゾール環基、チアジアゾール環基、オキサジアゾール環基、テトラゾール環基、プリン環基、ピリジン環基、キノリン環基、イソキノリン環基、ピリミ



ジン環基、トリアジン環基等が挙げられる。また4級化された窒素原子を含むヘテロ環基でもよく、この場合、置換したメルカプト基が解離してメソイオンとなってもよく、この様なヘテロ環基の例としてはイミダゾリウム環基、ピラゾリウム環基、チアゾリウム環基、トリアゾリウム環基、テトラゾリウム環基、チアジアゾリウム環基、ピリジニウム環基、ピリミジニウム環基、トリアジニウム環基などが挙げられ、中でもトリアゾリウム環基（例えば1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート環基）が好ましい。アリール基としてはフェニル基又はナフチル基が挙げられる。アルキル基としては炭素数1~30の直鎖又は分岐又は環状のアルキル基が挙げられる。メルカプト基が塩を形成するとき、対イオンとしてはアルカリ金属、アルカリ土類金属、重金属などのカチオン（ $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等）、アンモニウムイオン、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基、ホスホニウムイオンなどが挙げられる。

#### 【0212】

吸着性基としてのメルカプト基はさらにまた、互変異性化してチオン基となってもよく、具体的にはチオアミド基（ここでは $-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-$ 基）、及び該チオアミド基の部分構造を含む基、すなわち、鎖状若しくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、又はジチオカルバミン酸エステル基などが挙げられる。ここで環状の例としてはチアゾリジン-2-チオン基、オキサゾリジン-2-チオン基、2-チオヒダントイン基、ローダニン基、イソローダニン基、チオバルビツール酸基、2-チオキソ-オキサゾリジン-4-オン基などが挙げられる。

#### 【0213】

吸着性基としてチオン基とは、上述のメルカプト基が互変異性化してチオン基となった場合を含め、メルカプト基に互変異性化できない（チオン基の $\alpha$ 位に水素原子を持たない）、鎖状若しくは環状のチオアミド基、チオウレイド基、チオウレタン基、又はジチオカルバミン酸エステル基も含まれる。

#### 【0214】

吸着性基として窒素原子、硫黄原子、セレン原子及びテルル原子から選ばれる少なくとも1つの原子を含むヘテロ環基とは、イミノ銀（ $>\text{NAg}$ ）を形成しう

る-NH-基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基、又は配位結合で銀イオンに配位し得る、'-S-'基又は'-Se-'基又は'-Te-'基又は'=N-'基をヘテロ環の部分構造として有するヘテロ環基で、前者の例としてはベンゾトリアゾール基、トリアゾール基、インダゾール基、ピラゾール基、テトラゾール基、ベンズイミダゾール基、イミダゾール基、プリン基などが、後者の例としてはチオフェン基、チアゾール基、オキサゾール基、ベンゾチアゾール基、ベンゾオキサゾール基、チアジアゾール基、オキサジアゾール基、トリアジン基、セレノアゾール基、ベンズセレノアゾール基、テルルアゾール基、ベンズテルルアゾール基などが挙げられる。好ましくは前者である。

#### 【0215】

吸着性基としてスルフィド基とは、'-S-'の部分構造を有する基すべてが挙げられるが、好ましくはアルキル（又はアルキレン）-S-アルキル（又はアルキレン）、アリール（又はアリーレン）-S-アルキル（又はアルキレン）、アリール（又はアリーレン）-S-アリール（又はアリーレン）の部分構造を有する基である。さらにこれらのスルフィド基は、環状構造を形成していてもよく、また-S-S-基となってもよい。環状構造を形成する場合の具体例としてはチオラン環、1,3-ジチオラン環又は1,2-ジチオラン環、チアン環、ジチアン環、テトラヒドロ-1,4-チアジン環（チオモルホリン環）などを含む基が挙げられる。スルフィド基として特に好ましくはアルキル（又はアルキレン）-S-アルキル（又はアルキレン）の部分構造を有する基である。

#### 【0216】

吸着性基としてカチオン性基とは、4級化された窒素原子を含む基を意味し、具体的にはアンモニオ基又は4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基を含む基である。但し、該カチオン性基が色素構造を形成する原子団（例えばシアニン発色団）の一部となることはない。ここにアンモニオ基とは、トリアルキルアンモニオ基、ジアルキルアリールアンモニオ基、アルキルジアリールアンモニオ基などで、例えばベンジルジメチルアンモニオ基、トリヘキシルアンモニオ基、フェニルジエチルアンモニオ基などが挙げられる。4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基とは、例えばピリジニオ基、キノリニオ基、イソキノリニオ基

、イミダゾリオ基などが挙げられる。好ましくはピリジニオ基及びイミダゾリオ基であり、特に好ましくはピリジニオ基である。これら4級化された窒素原子を含む含窒素ヘテロ環基は任意の置換基を有していてもよいが、ピリジニオ基及びイミダゾリオ基の場合、置換基として好ましくはアルキル基、アリール基、アシルアミノ基、クロル原子、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基などが挙げられ、ピリジニオ基の場合、置換基として特に好ましくはフェニル基である。

#### 【0217】

吸着性基としてエチニル基とは、 $-C\equiv CH$ 基を意味し、水素原子は置換されていてもよい。

上記の吸着性基は任意の置換基を有していてもよい。

#### 【0218】

なお吸着性基の具体例としては、さらに特開平11-95355号の明細書4～7頁に記載されているものが挙げられる。

#### 【0219】

本発明において吸着性基として好ましいものは、メルカプト置換含窒素ヘテロ環基（例えば2-メルカプトチアジアゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、5-メルカプトテトラゾール基、2-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール基、2-メルカプトベンズオキサゾール基、2-メルカプトベンズチアジアゾール基、1, 5-ジメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート基など）、又はイミノ銀 ( $>N Ag$ ) を形成しうる $-NH-$ 基をヘテロ環の部分構造として有する含窒素ヘテロ環基（例えば、ベンゾトリアゾール基、ベンズイミダゾール基、インダゾール基など）である。特に好ましくは、5-メルカプトテトラゾール基、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、及びベンゾトリアゾール基であり、最も好ましいのは、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、及び5-メルカプトテトラゾール基である。

#### 【0220】

これらの化合物のうち、分子内に2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する化合物もまた特に好ましい化合物である。ここにメルカプト基 ( $-SH$ ) は、互変異性化できる場合にはチオン基となってもよい。この様な化合物の例

としては、以上述べてきたメルカプト基若しくはチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えば環形成チオアミド基、アルキルメルカプト基、アリールメルカプト基、ヘテロ環メルカプト基など）を分子内に2つ以上有する化合物であってもよいし、また吸着性基の中で、2つ以上のメルカプト基又はチオン基を部分構造として有する吸着性基（例えばジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基）を、1つ以上有していてもよい。

#### 【0221】

2つ以上のメルカプト基を部分構造として有する吸着性基（ジメルカプト置換含窒素ヘテロ環基など）の例としては、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-チアゾール基、2, 5-ジメルカプト-1, 3-オキサゾール基、2, 7-ジメルカプト-5-メチル-s-トリアゾロ(1, 5-A)-ピリミジン、2, 6, 8-トリメルカプトプリン、6, 8-ジメルカプトプリン、3, 5, 7-トリメルカプト-s-トリアゾロトリアジン、4, 6-ジメルカプトピラゾロピリミジン、2, 5-ジメルカプトイミダゾールなどが挙げられ、2, 4-ジメルカプトピリミジン基、2, 4-ジメルカプトトリアジン基、3, 5-ジメルカプト-1, 2, 4-トリアゾール基が特に好ましい。

#### 【0222】

吸着性基は一般式(A)～(F)及び一般式(1)～(3)のどこに置換されていてもよいが、一般式(A)～(D)においてはRED<sub>11</sub>、RED<sub>12</sub>、RED<sub>2</sub>、RED<sub>3</sub>に、一般式(E)、(F)においてはRED<sub>41</sub>、R<sub>41</sub>、RED<sub>42</sub>、R<sub>46</sub>～R<sub>48</sub>に、一般式(1)～(3)においてはR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>31</sub>、L<sub>1</sub>、L<sub>21</sub>、L<sub>31</sub>を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式(A)～(F)全てでRED<sub>11</sub>～RED<sub>42</sub>に置換されていることがより好ましい。

#### 【0223】

分光増感色素の部分構造とは分光増感色素の発色団を含む基であり、分光増感色素化合物から任意の水素原子又は置換基を除いた残基である。分光増感色素の

部分構造は一般式 (A) ~ (F) 及び一般式 (1) ~ (3) のどこに置換されていてもよいが、一般式 (A) ~ (D) においては RED<sub>11</sub>、RED<sub>12</sub>、RED<sub>2</sub>、RED<sub>3</sub>に、一般式 (E)、(F) においては RED<sub>41</sub>、R<sub>41</sub>、RED<sub>42</sub>、R<sub>46</sub> ~ R<sub>48</sub>に、一般式 (1) ~ (3) においては R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>31</sub>、L<sub>1</sub>、L<sub>21</sub>、L<sub>31</sub>を除く任意の位置に置換されていることが好ましく、さらに一般式 (A) ~ (F) 全てで RED<sub>11</sub> ~ RED<sub>42</sub>に置換されていることがより好ましい。好ましい分光増感色素は、典型的にカラー増感技法で用いられる分光増感色素であり、例えばシアニン色素類、複合シアニン色素類、メロシアニン色素類、複合メロシアニン色素類、同極のシアニン色素類、スチリル色素類、ヘミシアニン色素類を含む。代表的な分光増感色素は、リサーチディスクロージャー、アイテム 36544、1994年9月に開示されている。前記リサーチディスクロージャー、若しくは F. M. Hamer の The Cyanine dyes and Related Compounds (Interscience Publishers, New York, 1964) に記載される手順によって当業者は、これらの色素を合成することができる。さらに特開平 11-95355号 (米国特許 6,054,260号) の明細書 7~14 頁に記載された色素類が全てそのまま当てはまる。

#### 【0224】

本発明におけるタイプ 1~4 の化合物は、その総炭素数が 10~60 の範囲のものが好ましい。より好ましくは 15~50、さらに好ましくは 18~40 であり、特に好ましくは 18~30 である。

#### 【0225】

本発明におけるタイプ 1~4 の化合物は、これを用いたハロゲン化銀写真感光材料が露光されることを引き金に 1 電子酸化され、引き続く反応の後、さらに 1 電子、あるいはタイプによっては 2 電子以上の電子が放出され、酸化されるが、その 1 電子目の酸化電位は、約 1.4 V 以下が好ましく、さらには 1.0 V 以下が好ましい。この酸化電位は好ましくは 0 V より高く、より好ましくは 0.3 V より高い。従って酸化電位は好ましくは約 0~約 1.4 V、より好ましくは約 0.3~約 1.0 V の範囲である。

## 【0226】

ここに酸化電位はサイクリックボルタンメトリーの技法で測定でき、具体的には試料をアセトニトリル：水（0.1 Mの過塩素酸リチウムを含む）＝80％：20％（容量％）の溶液に溶解し、10分間窒素ガスを通気した後、ガラス状のカーボンディスクを動作電極に用い、プラチナ線を対電極に用い、そしてカロメル電極（SCE）を参照電極に用いて、25℃で、0.1 V／秒の電位走査速度で測定したものである。サイクリックボルタンメトリー波のピーク電位の時に酸化電位対SCEをとる。

## 【0227】

本発明におけるタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに1電子を放出する化合物である場合には、この後段の酸化電位は好ましくは-0.5 V～-2 Vであり、より好ましくは-0.7 V～-2 Vであり、さらに好ましくは-0.9 V～-1.6 Vである。

## 【0228】

本発明におけるタイプ1～4の化合物が1電子酸化され、引き続く反応の後、さらに2電子以上の電子を放出し、酸化される化合物である場合には、この後段の酸化電位については特に制限はない。2電子目の酸化電位と3電子目以降の酸化電位が明確に区別できない点で、これらを実際に正確に測定し区別することは困難な場合が多いためである。

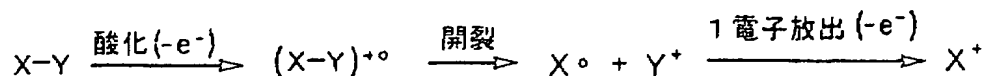
## 【0229】

次にタイプ5の化合物について説明する。

タイプ5の化合物はX-Yで表され、ここにXは還元性基を、Yは脱離基を表し、Xで表される還元性基が1電子酸化されて生成する1電子酸化体が、引き続くX-Y結合の開裂反応を伴ってYを脱離してXラジカルを生成し、そこからさらにもう1電子を放出し得る化合物である。この様なタイプ5の化合物が酸化された時の反応は、以下の式で表すことができる。

## 【0230】

## 【化 3 3】



## 【0 2 3 1】

タイプ5の化合物は好ましくはその酸化電位が0～1.4Vであり、より好ましくは0.3V～1.0Vである。また上記反応式において生成するラジカルX<sup>・</sup>の酸化電位は-0.7V～-2.0Vであることが好ましく、-0.9V～-1.6Vがより好ましい。

## 【0 2 3 2】

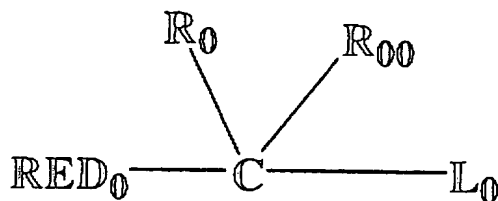
タイプ5の化合物は、好ましくは一般式 (G) で表される。

## 【0 2 3 3】

一般式 (G)

## 【化 3 4】

一般式 (G)



## 【0 2 3 4】

一般式 (G) において RED<sub>0</sub> は還元性基を表し、L<sub>0</sub> は脱離基を表し、R<sub>0</sub> 及び R<sub>00</sub> は水素原子又は置換基を表す。RED<sub>0</sub> と R<sub>0</sub>、及び R<sub>0</sub> と R<sub>00</sub> とは互いに結合して環構造を形成していてもよい。RED<sub>0</sub> は一般式 (C) の RED<sub>2</sub> と同義の基を表し、その好ましい範囲も同じである。R<sub>0</sub> 及び R<sub>00</sub> は一般式 (C) の R<sub>21</sub> 及び R<sub>22</sub> と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。但し R<sub>0</sub> 及び R<sub>00</sub> が、水素原子を除いて、L<sub>0</sub> と同義の基を表すことはない。RED<sub>0</sub> と R<sub>0</sub> とは互いに結合して環構造を形成していてもよく、ここに環構造の例としては、一般式 (C) の RED<sub>2</sub> と R<sub>21</sub> が連結して環構造を形成する場合と同じ例が挙げられ、その好ましい範囲も同じである。R<sub>0</sub> と R<sub>00</sub> とが互いに結合して形成される環構

造の例としては、シクロペンタン環やテトラヒドロフラン環などが挙げられる。一般式 (G) において  $L_0$  は、一般式 (C) の  $L_2$  と同義の基であり、その好ましい範囲も同じである。

#### 【0235】

一般式 (G) で表される化合物は分子内にハロゲン化銀への吸着性基、若しくは分光増感色素の部分構造を有していることが好ましいが、 $L_0$  がシリル基以外の基を表す時、分子内に吸着性基を同時に 2 つ以上有することはない。但しここで吸着性基としてのスルフィド基は、 $L_0$  に依らず、これを 2 つ以上有しているもよい。

#### 【0236】

一般式 (G) で表される化合物が有するハロゲン化銀への吸着性基としては、本発明におけるタイプ 1～4 の化合物が有しているもよい吸着性基と同じものがその例として挙げられるが、さらに加えて、特開平 11-95355 号の明細書 4～7 頁に「ハロゲン化銀吸着基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

一般式 (G) で表される化合物が有しているもよい分光増感色素の部分構造とは、本発明におけるタイプ 1～4 の化合物が有しているもよい分光増感色素の部分構造と同じであるが、同時に特開平 11-95355 号の明細書 7～14 頁に「光吸収性基」として記載されているもの全てが挙げられ、好ましい範囲も同じである。

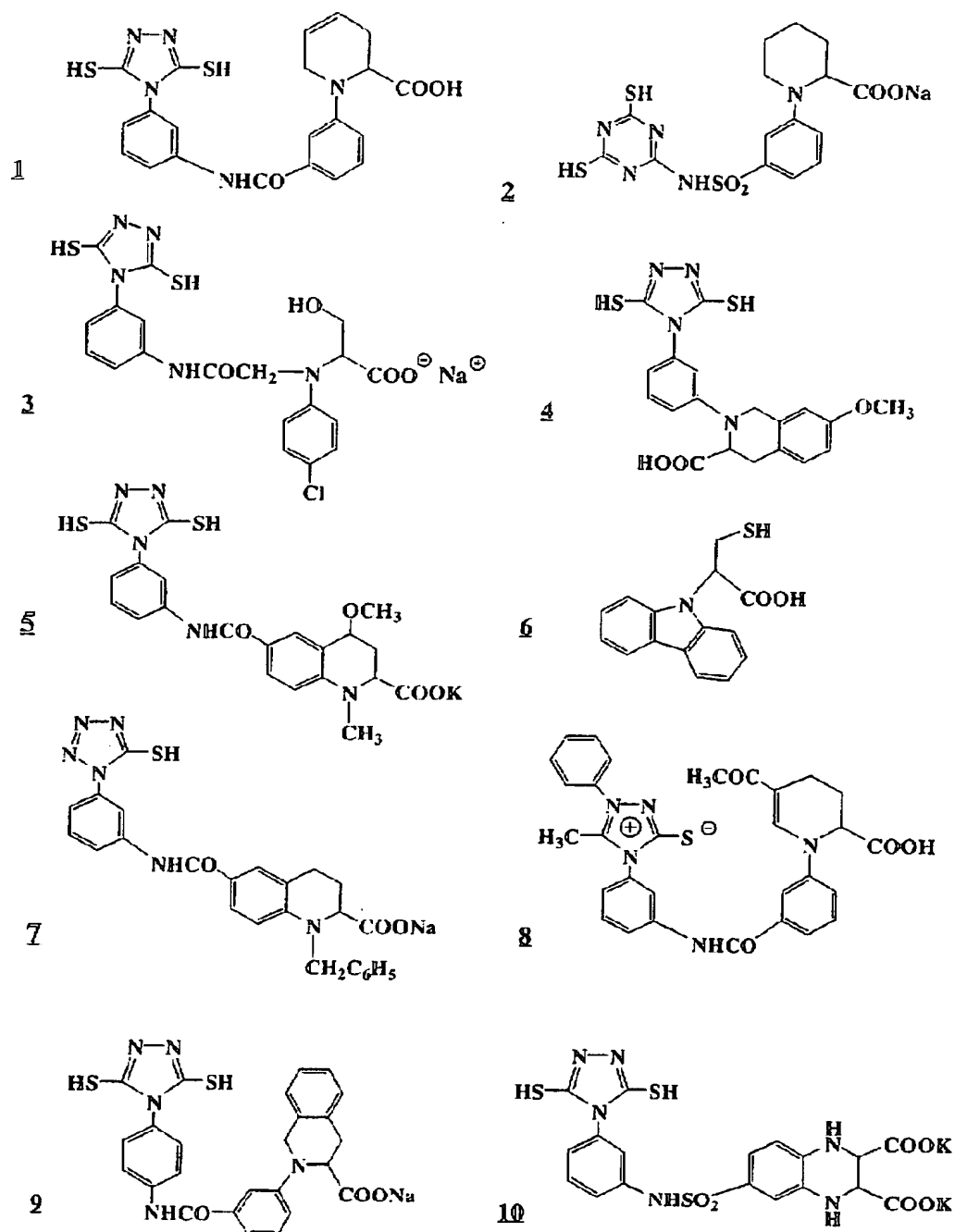
#### 【0237】

以下に本発明におけるタイプ 1～5 の化合物の具体例を列举するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0238】

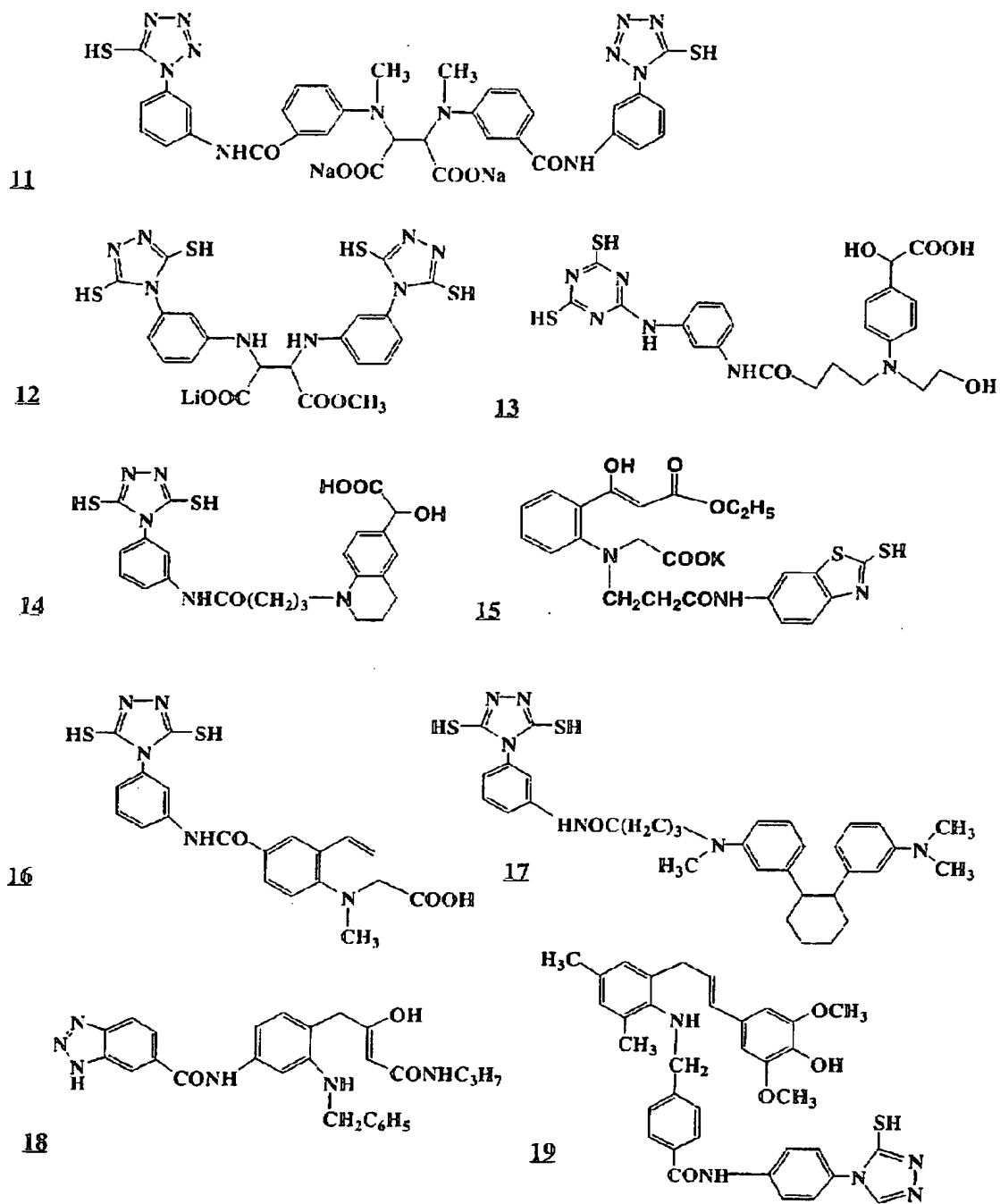


## 【化 35】



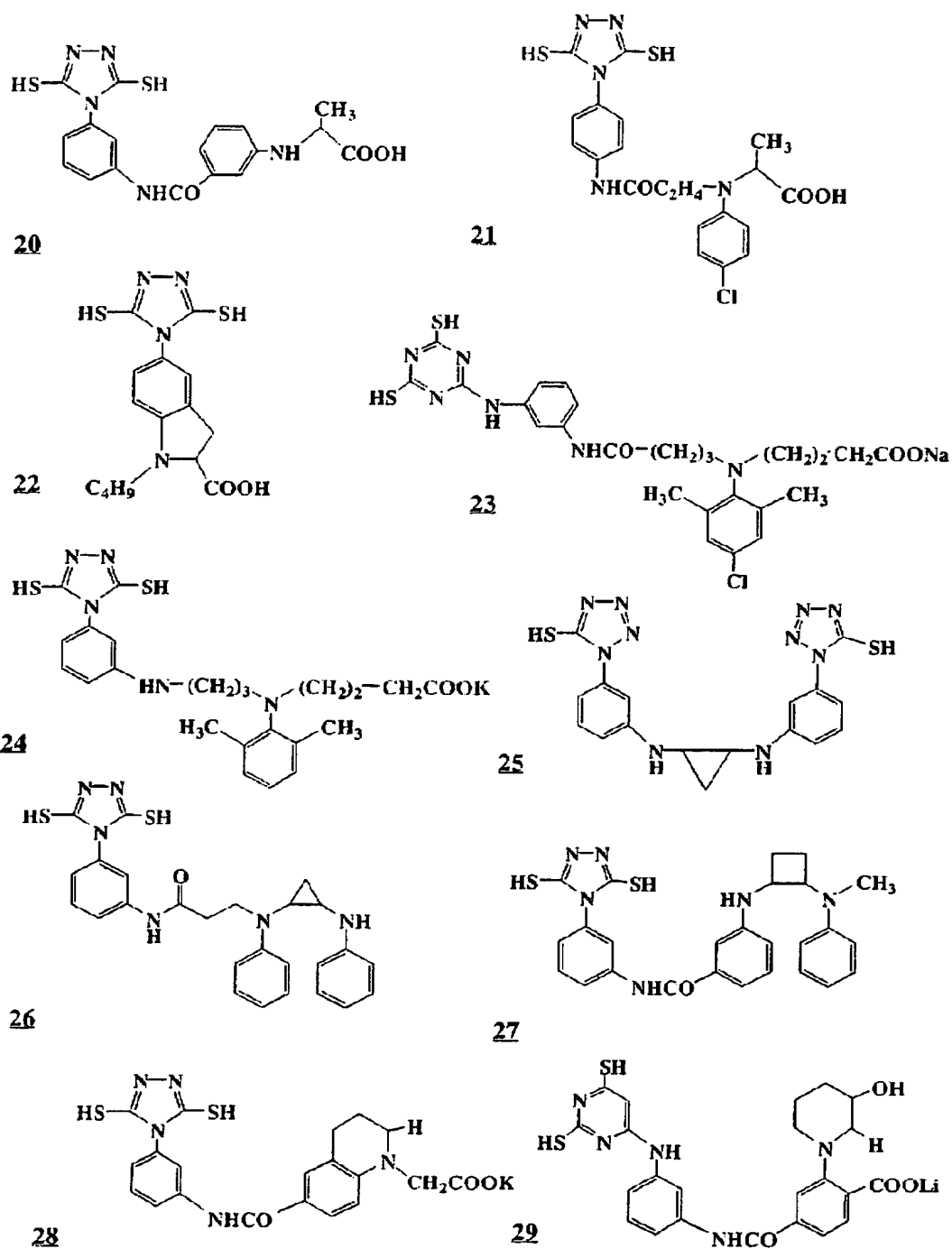
## 【0239】

## 【化 36】



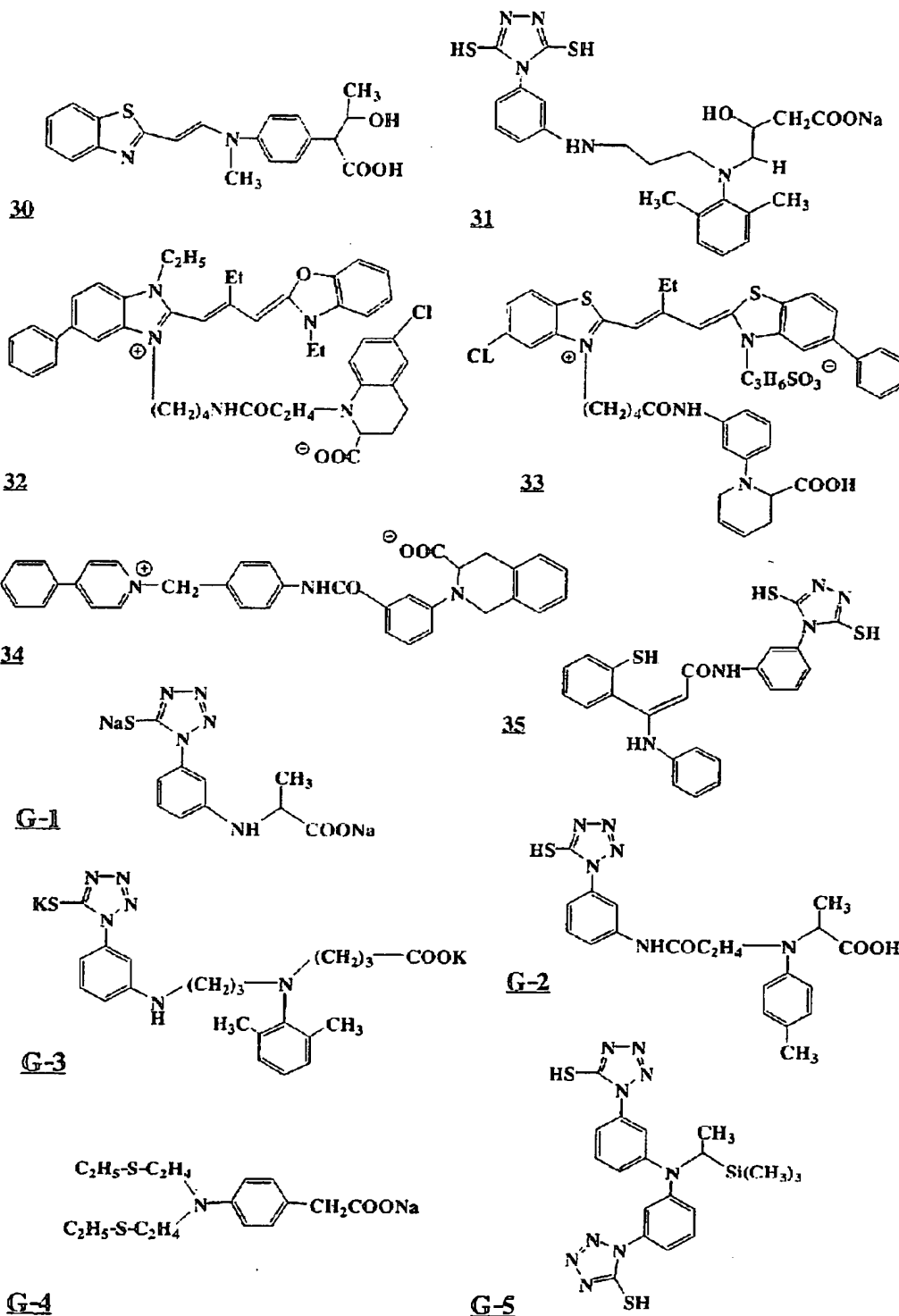
## 【0240】

## 【化 37】



## 【0241】

## 【化 38】



## 【0242】

本発明におけるタイプ1～4の化合物は、それぞれ特願2002-19237

3号、特願2002-188537号、特願2002-188536号、特願2001-272137号、特願2002-192374号において、詳細に説明した化合物と同じものである。これら特許出願明細書に記載した具体的化合物例もまた、本発明におけるタイプ1～4の化合物の具体例として挙げるができる。また本発明におけるタイプ1～4の化合物の合成例も、これら特許に記載したものと同一である。

#### 【0243】

本発明におけるタイプ5の化合物の具体例としては、さらに特開平9-211769号（28～32頁の表E及び表Fに記載の化合物PMT-1～S-37）、特開平9-211774号、特開平11-95355号（化合物INV1～36）、特表2001-500996号（化合物1～74、80～87、92～122）、米国特許5,747,235号、米国特許5,747,236号、欧州特許786692A1号（化合物INV1～35）、欧州特許893732A1号、米国特許6,054,260号、米国特許5,994,051号などの特許に記載の「1光子2電子増感剤」又は「脱プロトン化電子供与増感剤」と称される化合物の例が、そのまま挙げられる。

#### 【0244】

本発明におけるタイプ1～5の化合物は感光性ハロゲン化銀乳剤調製時、熱現像感光材料製造工程中のいかなる場合にも使用しても良い。例えば感光性ハロゲン化銀粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することもできる。添加位置として好ましくは、感光性ハロゲン化銀粒子形成終了時から脱塩工程の前、化学増感時（化学増感開始直前から終了直後）、塗布前であり、より好ましくは化学増感時から非感光性有機銀塩と混合される前までである。

#### 【0245】

本発明におけるタイプ1～5の化合物は水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒又はこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pHを高く又は低くした方が溶解度が上がる化合物については、pHを高く又は低くして溶解し、これを添加しても良い。

## 【0246】

本発明におけるタイプ1～5の化合物は感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する画像形成層中に使用するのが好ましいが、感光性ハロゲン化銀と非感光性有機銀塩を含有する画像形成層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。これらの化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当り、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-1}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 5 \times 10^{-2}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。

## 【0247】

(現像促進剤)

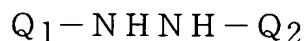
本発明の熱現像感光材料では、現像促進剤として特開2000-267222号明細書や特開2000-330234号明細書等に記載の一般式(A)で表されるスルホンアミドフェノール系の化合物、特開平2001-92075記載の一般式(II)で表されるヒンダードフェノール系の化合物、特開平10-62895号明細書や特開平11-15116号明細書等に記載の一般式(I)、特開2002-156727号の一般式(D)や特開2002-278017号明細書に記載の一般式(1)で表されるヒドラジン系の化合物、特開2001-264929号明細書に記載されている一般式(2)で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物が好ましく用いられる。これらの現像促進剤は還元剤に対して0.1～20モル%の範囲で使用され、好ましくは0.5～10モル%の範囲で、より好ましくは1～5モル%の範囲である。感材への導入方法は還元剤同様の方法があげられるが、特に固体分散物または乳化分散物として添加することが好ましい。乳化分散物として添加する場合、常温で固体である高沸点溶剤と低沸点の補助溶剤を使用して分散した乳化分散物として添加するか、もしくは高沸点溶剤を使用しない所謂オイルレス乳化分散物として添加することが好ましい。

本発明においては上記現像促進剤の中でも、特開2002-156727号明細書に記載の一般式(D)で表されるヒドラジン系の化合物および特開2001-264929号明細書に記載されている一般式(2)で表されるフェノール系またはナフトール系の化合物がより好ましい。

## 【0248】

本発明の特に好ましい現像促進剤は下記一般式 (A-1) および (A-2) で表される化合物である。

一般式 (A-1)



(式中、 $Q_1$ は炭素原子で $-NH-NH-Q_2$ と結合する芳香族基、またはヘテロ環基を表し、 $Q_2$ はカルバモイル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、スルホニル基、またはスルファモイル基を表す。)

## 【0249】

一般式 (A-1) において、 $Q_1$ で表される芳香族基またはヘテロ環基としては5～7員の不飽和環が好ましい。好ましい例としては、ベンゼン環、ピリジン環、ピラジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、1, 2, 4-トリアジン環、1, 3, 5-トリアジン環、ピロール環、イミダゾール環、ピラゾール環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 2, 5-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 5-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、チオフエン環などが好ましく、さらにこれらの環が互いに縮合した縮合環も好ましい。

## 【0250】

これらの環は置換基を有していてもよく、2個以上の置換基を有する場合には、それらの置換基は同一であっても異なってもよい。置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アルキルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、およびアシル基を挙げることができる。これらの置換基が置換可能な基である場合、さらに置換基を有してもよく、好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、カルボンアミド基、アル

キルスルホンアミド基、アリールスルホンアミド基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、およびアシルオキシ基を挙げることができる。

#### 【0251】

Q<sub>2</sub>で表されるカルバモイル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のカルバモイル基であり、例えば、無置換カルバモイル、メチルカルバモイル、N-エチルカルバモイル、N-プロピルカルバモイル、N-sec-ブチルカルバモイル、N-オクチルカルバモイル、N-シクロヘキシルカルバモイル、N-tert-ブチルカルバモイル、N-ドデシルカルバモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)カルバモイル、N-オクタデシルカルバモイル、N-{3-(2,4-tert-ペンチルフェノキシ)プロピル}カルバモイル、N-(2-ヘキシルデシル)カルバモイル、N-フェニルカルバモイル、N-(4-ドデシルオキシフェニル)カルバモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)カルバモイル、N-ナフチルカルバモイル、N-3-ピリジルカルバモイル、N-ベンジルカルバモイルが挙げられる。

#### 【0252】

Q<sub>2</sub>で表されるアシル基は、好ましくは炭素数1～50、より好ましくは炭素数6～40のアシル基であり、例えば、ホルミル、アセチル、2-メチルプロパノイル、シクロヘキシルカルボニル、オクタノイル、2-ヘキシルデカノイル、ドデカノイル、クロロアセチル、トリフルオロアセチル、ベンゾイル、4-ドデシルオキシベンゾイル、2-ヒドロキシメチルベンゾイルが挙げられる。Q<sub>2</sub>で表されるアルコキシカルボニル基は、好ましくは炭素数2～50、より好ましくは炭素数6～40のアルコキシカルボニル基であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、イソブチルオキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニル、ドデシルオキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニルが挙げられる。

#### 【0253】



Q<sub>2</sub>で表されるアリールオキシカルボニル基は、好ましくは炭素数 7～50、より好ましくは炭素数 7～40 のアリールオキシカルボニル基で、例えば、フェノキシカルボニル、4-オクチルオキシフェノキシカルボニル、2-ヒドロキシメチルフェノキシカルボニル、4-ドデシルオキシフェノキシカルボニルが挙げられる。Q<sub>2</sub>で表されるスルホニル基は、好ましくは炭素数 1～50、より好ましくは炭素数 6～40 のスルホニル基で、例えば、メチルスルホニル、ブチルスルホニル、オクチルスルホニル、2-ヘキサデシルスルホニル、3-ドデシルオキシプロピルスルホニル、2-オクチルオキシ-5-tert-オクチルフェニルスルホニル、4-ドデシルオキシフェニルスルホニルが挙げられる。

#### 【0254】

Q<sub>2</sub>で表されるスルファモイル基は、好ましくは炭素数 0～50、より好ましくは炭素数 6～40 のスルファモイル基で、例えば、無置換スルファモイル、N-エチルスルファモイル基、N-(2-エチルヘキシル)スルファモイル、N-デシルスルファモイル、N-ヘキサデシルスルファモイル、N-{3-(2-エチルヘキシルオキシ)プロピル}スルファモイル、N-(2-クロロ-5-ドデシルオキシカルボニルフェニル)スルファモイル、N-(2-テトラデシルオキシフェニル)スルファモイルが挙げられる。Q<sub>2</sub>で表される基は、さらに、置換可能な位置に前記の Q<sub>1</sub>で表される 5～7 員の不飽和環の置換基の例として挙げた基を有していてもよく、2 個以上の置換基を有する場合には、それ等の置換基は同一であっても異なってもよい。

#### 【0255】

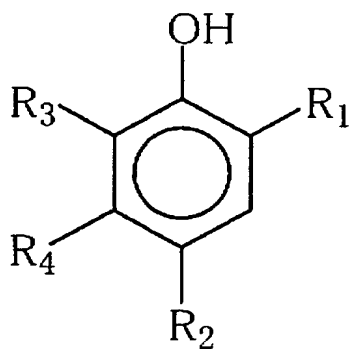
次に、式 (A-1) で表される化合物の好ましい範囲について述べる。Q<sub>1</sub>としては 5～6 員の不飽和環が好ましく、ベンゼン環、ピリミジン環、1, 2, 3-トリアゾール環、1, 2, 4-トリアゾール環、テトラゾール環、1, 3, 4-チアジアゾール環、1, 2, 4-チアジアゾール環、1, 3, 4-オキサジアゾール環、1, 2, 4-オキサジアゾール環、チアゾール環、オキサゾール環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環、およびこれらの環がベンゼン環もしくは不飽和ヘテロ環と縮合した環が更に好ましい。また、Q<sub>2</sub>はカルバモイル基が好ましく、特に窒素原子上に水素原子を有するカルバモイル基が好ましい。

【0256】

一般式 (A-2)

【0257】

【化39】



【0258】

一般式 (A-2) において  $R_1$  はアルキル基、アシル基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基を表す。 $R_2$  は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、炭酸エステル基を表す。 $R_3$ 、 $R_4$  はそれぞれ一般式 (A-1) の置換基例で挙げたベンゼン環に置換可能な基を表す。 $R_3$  と  $R_4$  は互いに連結して縮合環を形成してもよい。

$R_1$  は好ましくは炭素数 1 ~ 20 のアルキル基 (例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、tert-オクチル基、シクロヘキシル基など)、アシルアミノ基 (例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メチルウレイド基、4-シアノフェニルウレイド基など)、カルバモイル基 (n-ブチルカルバモイル基、N, N-ジエチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基、2-クロロフェニルカルバモイル基、2, 4-ジクロロフェニルカルバモイル基など) でアシルアミノ基 (ウレイド基、ウレタン基を含む) がより好ましい。 $R_2$  は好ましくはハロゲン原子 (より好ましくは塩素原子、臭素原子)、アルコキシ基 (例えばメトキシ基、ブトキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-デシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基など)、アリールオキシ基 (フェノキシ基、ナフトキシ基など) である。

R<sub>3</sub>は好ましくは水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基であり、ハロゲン原子がもっとも好ましい。R<sub>4</sub>は水素原子、アルキル基、アシルアミノ基が好ましく、アルキル基またはアシルアミノ基がより好ましい。これらの好ましい置換基の例はR<sub>1</sub>と同様である。R<sub>4</sub>がアシルアミノ基である場合R<sub>4</sub>はR<sub>3</sub>と連結してカルボスチリル環を形成することも好ましい。

【0259】

一般式(A-2)においてR<sub>3</sub>とR<sub>4</sub>が互いに連結して縮合環を形成する場合、縮合環としてはナフタレン環が特に好ましい。ナフタレン環には一般式(A-1)で挙げた置換基例と同じ置換基が結合していてもよい。一般式(A-2)がナフトール系の化合物であるとき、R<sub>1</sub>はカルバモイル基であることが好ましい。その中でもベンゾイル基であることが特に好ましい。R<sub>2</sub>はアルコキシ基、アリールオキシ基であることが好ましく、アルコキシ基であることが特に好ましい。

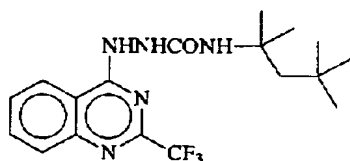
【0260】

以下、本発明の現像促進剤の好ましい具体例を挙げる。本発明はこれらに限定されるものではない。

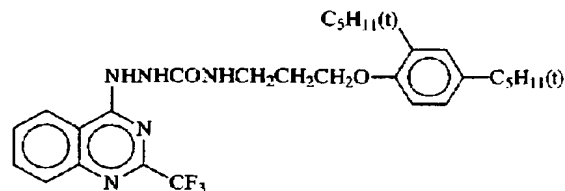
【0261】

## 【化 40】

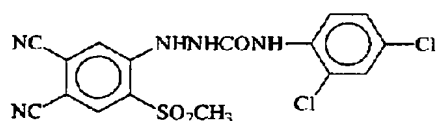
(A-1)



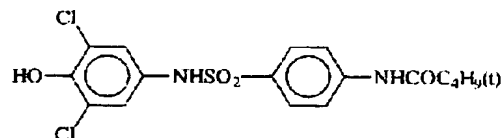
(A-2)



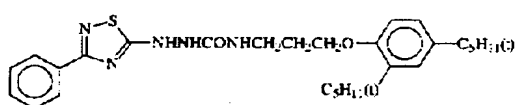
(A-3)



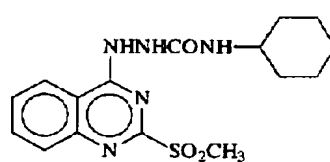
(A-4)



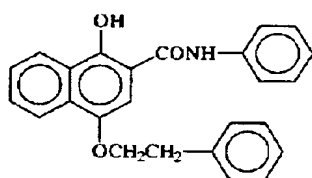
(A-5)



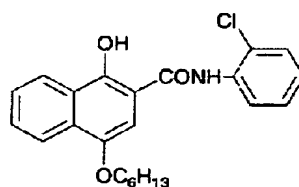
(A-6)



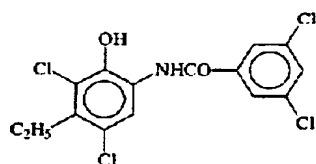
(A-7)



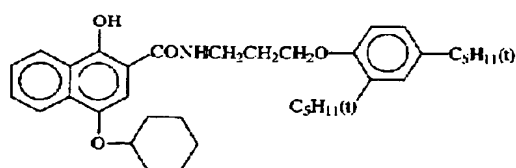
(A-8)



(A-9)



(A-10)



## 【0262】

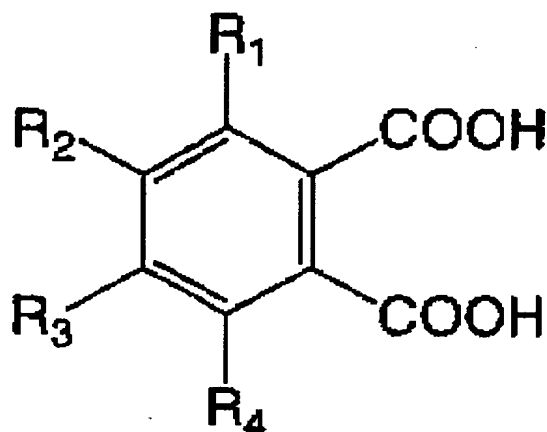
(フタル酸、及びその誘導体)

本発明においてはヨウ化銀錯形成剤とともに、フタル酸、及びその誘導体より選ばれる化合物を含有するのが好ましい。本発明に用いられるフタル酸、及びその誘導体としては、下記の一般式 (PH) で表される化合物が好ましい。

## 【0263】

【化 4 1】

## 一般式 (PH)



【0264】

式中、Tはハロゲン原子（フッ素、臭素、ヨウ素）、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基を表し、kは0～4の整数を表す。kが2以上の時、複数のkは互いに同一であっても異なっても良い。kは0～2が好ましく、0、1がより好ましい。

【0265】

一般式 (PH) の化合物は、酸のままで用いても良いし、あるいは塗布液への添加の容易性、pHの調整の点から適当な塩にして用いても良い。塩としては、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩などを用いることができる。好ましいのは、アルカリ金属塩（Li, Na, Kなど）、アンモニウム塩である。

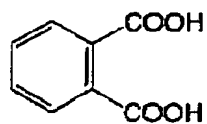
【0266】

以下に、本発明に用いられるフタル酸、及びその誘導体の具体例を挙げるが、本発明はこれらの化合物に限定されるものではない。

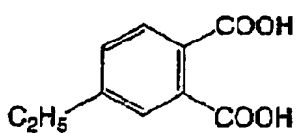
【0267】

## 【化 4 2】

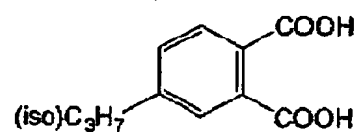
(1)



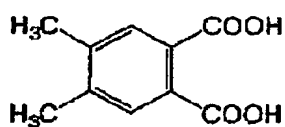
(2)



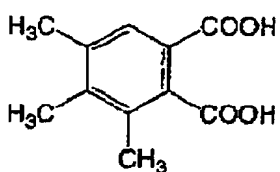
(3)



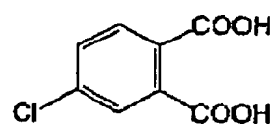
(4)



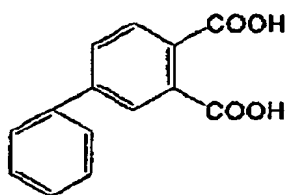
(5)



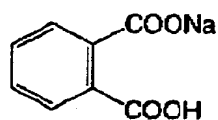
(6)



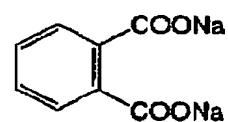
(7)



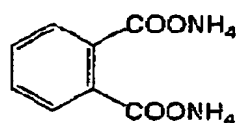
(8)



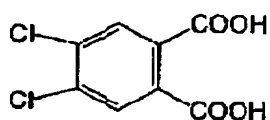
(9)



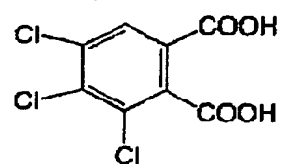
(10)



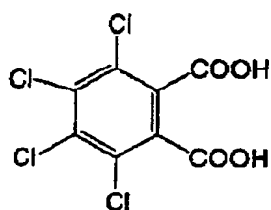
(11)



(12)



(13)



## 【0268】

本発明においては、フタル酸、及びその誘導体は塗布される銀1モル当たり、 $1.0 \times 10^{-4}$ モル～1モル、好ましくは $1.0 \times 10^{-3}$ モル～0.5モル、より好ましくは $2.0 \times 10^{-3}$ モル～0.2モルである。

## 【0269】

## (有機銀塩の説明)

本発明に用いる非感光性有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された感光性ハロゲン化銀及び還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。このような非感光性の有機銀塩については、特開平10-62899号の段落番号0048～0049、欧州特許公開第0803764A1号の第18ページ第24行～第19ページ第37行、欧州特許公開第0962812A1号、特開平11-349591号、特開2000-7683号、同2000-72711号等に記載されている。有機酸の銀塩、特に（炭素数が10～30、好ましくは15～28の）長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩が好ましい。有機銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、これらの混合物などを含む。本発明においては、これら有機銀塩の中でも、ベヘン酸銀含有率50モル%以上100モル%以下の有機酸銀を用いることが好ましい。特にベヘン酸銀含有率は75モル%以上98モル%以下であることが好ましい。

## 【0270】

本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はなく、針状、棒状、平板状、りん片状でもよい。

本発明においてはりん片状の有機銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機銀塩とは、次のようにして定義する。有機銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から  $a$ 、 $b$ 、 $c$  とした（ $c$  は  $b$  と同じであってもよい。）とき、短い方の数値  $a$ 、 $b$  で計算し、次のようにして  $x$  を求める。

$$x = b / a$$

## 【0271】

このようにして200個程度の粒子について  $x$  を求め、その平均値  $x$ （平均）としたとき、 $x$ （平均） $\geq 1.5$  の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは  $30 \geq x$ （平均） $\geq 1.5$ 、より好ましくは  $15 \geq x$ （平均） $\geq 1.5$  であ

る。因みに針状とは  $1 \leq x$  (平均)  $< 1.5$  である。

#### 【0272】

りん片状粒子において、 $a$  は  $b$  と  $c$  を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 $a$  の平均は  $0.01 \mu\text{m}$  以上  $0.3 \mu\text{m}$  以下が好ましく  $0.1 \mu\text{m}$  以上  $0.23 \mu\text{m}$  以下がより好ましい。 $c/b$  の平均は好ましくは  $1$  以上  $6$  以下、より好ましくは  $1$  以上  $4$  以下、さらに好ましくは  $1$  以上  $3$  以下、特に好ましくは  $1$  以上  $2$  以下である。

#### 【0273】

有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の  $100$  分率が好ましくは  $100\%$  以下、より好ましくは  $80\%$  以下、更に好ましくは  $50\%$  以下であることを指す。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差から求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは  $100\%$  以下、より好ましくは  $80\%$  以下、更に好ましくは  $50\%$  以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

#### 【0274】

本発明に用いられる有機酸銀の製造及びその分散法は、公知の方法等を適用することができる。例えば上記の特開平  $10-62899$  号、欧州特許公開第  $0803763A1$  号、欧州特許公開第  $0962812A1$  号、特開平  $11-349591$  号、特開  $2000-7683$  号、同  $2000-72711$  号、特開  $2001-163827$  号、特開  $2001-163889$  ～  $90$  号、同  $11-203413$  号、特願  $2000-90093$  号、同  $2000-195621$  号、同  $2000-191226$  号、同  $2000-213813$  号、同  $2000-214155$  号、同  $2000-191226$  号等を参考にすることができる。

#### 【0275】



本発明において有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能である。混合する際に２種以上の有機銀塩水分散液と２種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

## 【0276】

本発明における有機銀塩は、所望の量で使用できるが、銀量として $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。特に好ましく $1.2 \sim 2.5 \text{ g/m}^2$ である。

## 【0277】

(還元剤の説明)

本発明の熱現像感光材料は、有機銀塩のための還元剤を含む。該還元剤は、銀イオンを金属銀に還元できる任意の物質（好ましくは有機物）でよい。該還元剤の例は、特開平11-65021号、段落番号0043～0045や、欧州特許0803764号、p. 7、34行～p. 18、12行に記載されている。

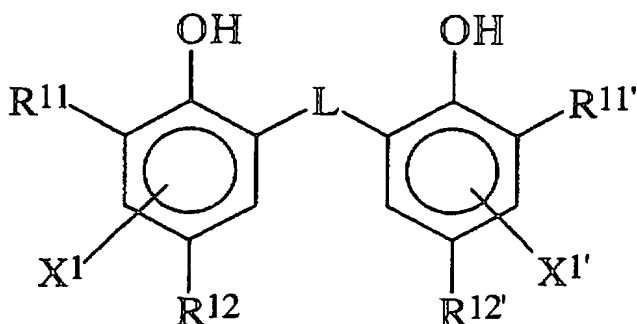
## 【0278】

本発明に用いられる好ましい還元剤は、フェノール性水酸基のオルト位に置換基を有するいわゆるヒンダードフェノール系還元剤、あるいはビスフェノール系還元剤である。特に次の一般式(R)で表される化合物が好ましい。

## 【0279】

一般式(R)

## 【化43】



## 【0280】

一般式 (R) においては、 $R^{11}$  及び  $R^{11'}$  は各々独立に炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 $R^{12}$  及び  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な置換基を表す。L は -S- 基又は  $CHR^{13}$ - 基を表す。 $R^{13}$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表す。 $X^1$  及び  $X^{1'}$  は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。

#### 【0281】

各置換基について詳細に説明する。

##### 1) $R^{11}$ 及び $R^{11'}$

$R^{11}$  及び  $R^{11'}$  は各々独立に置換又は無置換の炭素数 1 ~ 20 のアルキル基であり、アルキル基の置換基は特に限定されることはないが、好ましくは、アリール基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、アシル基、カルバモイル基、エステル基、ハロゲン原子等があげられる。

#### 【0282】

##### 2) $R^{12}$ 及び $R^{12'}$ 、 $X^1$ 及び $X^{1'}$

$R^{12}$  及び  $R^{12'}$  は各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。

$X^1$  及び  $X^{1'}$  は、各々独立に水素原子又はベンゼン環に置換可能な基を表す。それぞれベンゼン環に置換可能な基としては、好ましくはアルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルアミノ基があげられる。

#### 【0283】

##### 3) L

L は -S- 基又は  $CHR^{13}$ - 基を表す。 $R^{13}$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基を表し、アルキル基は置換基を有していてもよい。

$R^{13}$  の無置換のアルキル基の具体例はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘプチル基、ウンデシル基、イソプロピル基、1-エチルペンチル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基などがあげられる。

#### 【0284】

アルキル基の置換基の例は  $R^{11}$  の置換基と同様で、ハロゲン原子、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、ス

ルホンアミド基、スルホニル基、ホスホリル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基などがあげられる。

【0285】

4) 好ましい置換基

$R^{11}$ 及び $R^{11'}$ として、好ましくは炭素数3～15の2級又は3級のアルキル基であり、具体的にはイソプロピル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-メチルシクロプロピル基などがあげられる。 $R^{11}$ 及び $R^{11'}$ としてより好ましくは炭素数4～12の3級アルキル基で、その中でも*t*-ブチル基、*t*-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基が更に好ましく、*t*-ブチル基が最も好ましい。

【0286】

$R^{12}$ 及び $R^{12'}$ として好ましくは炭素数1～20のアルキル基であり、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、メトキシメチル基、メトキシエチル基などがあげられる。より好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基である。

【0287】

$X^1$ 及び $X^{1'}$ は、好ましくは水素原子、ハロゲン原子、アルキル基で、より好ましくは水素原子である。

【0288】

Lは好ましくは-CHR<sup>13</sup>-基である。

【0289】

$R^{13}$ として好ましくは水素原子又は炭素数1～15のアルキル基であり、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、2, 4, 4-トリメチルペンチル基が好ましい。 $R^{13}$ として特に好ましいのは水素原子、メチル基、プロピル基又はイソプロピル基である。

【0290】

$R^{13}$ が水素原子である場合、 $R^{12}$ 及び $R^{12'}$ は好ましくは炭素数2～5のアル

キル基であり、エチル基、プロピル基がより好ましく、エチル基が最も好ましい。  
。

#### 【0291】

R<sup>13</sup>が炭素数1～8の1級又は2級のアルキル基である場合、R<sup>12</sup>及びR<sup>12'</sup>はメチル基が好ましい。R<sup>13</sup>の炭素数1～8の1級又は2級のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基がより好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基が更に好ましい。

#### 【0292】

R<sup>11</sup>、R<sup>11'</sup>及びR<sup>12</sup>、R<sup>12'</sup>とがいずれもメチル基である場合、R<sup>13</sup>は2級のアルキル基であることが好ましい。この場合、R<sup>13</sup>の2級アルキル基としてはイソプロピル基、イソブチル基、1-エチルペンチル基が好ましく、イソプロピル基がより好ましい。

#### 【0293】

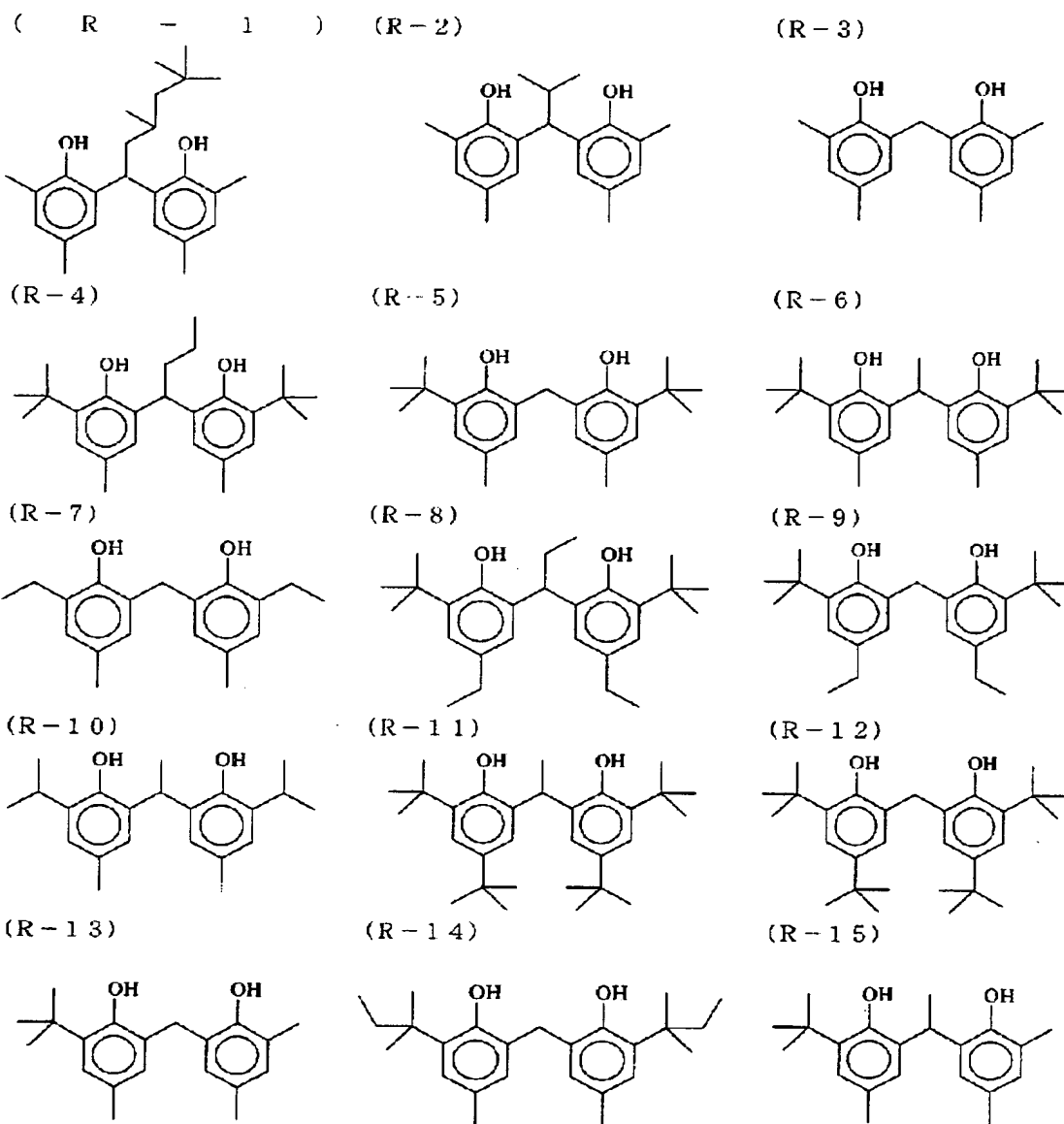
上記還元剤は、R<sup>11</sup>、R<sup>11'</sup>及びR<sup>12</sup>及びR<sup>12'</sup>、及びR<sup>13</sup>の組合せにより、種々の熱現像性能が異なる。2種以上の還元剤を種々の混合比率で併用することによってこれらの熱現像性能を調製することができるので、目的によっては還元剤を2種類以上組み合わせて使用することが好ましい。

#### 【0294】

以下に、本発明にかかる一般式(R)で表される化合物をはじめとする還元剤の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0295】

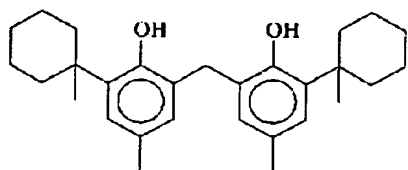
【化 4 4】



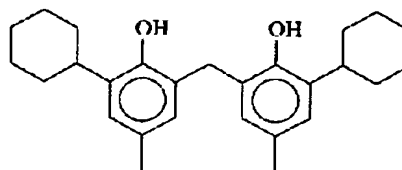
【 0 2 9 6 】

【化 45】

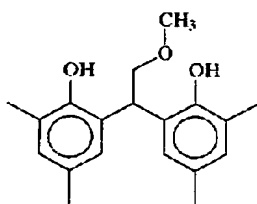
(R-16)



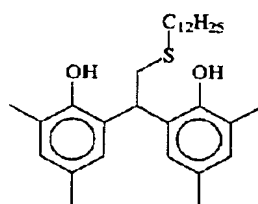
(R-17)



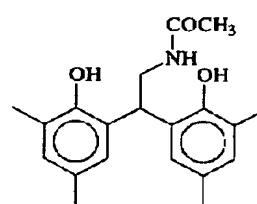
(R-18)



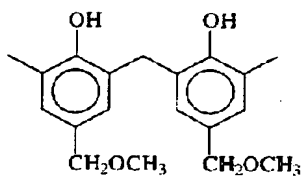
(R-19)



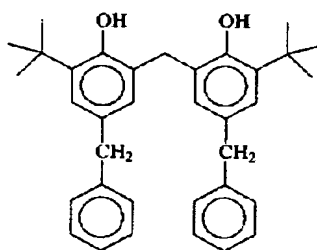
(R-20)



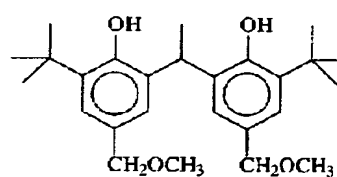
(R-21)



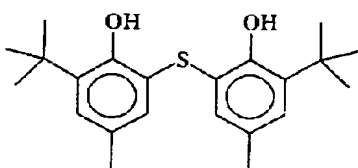
(R-22)



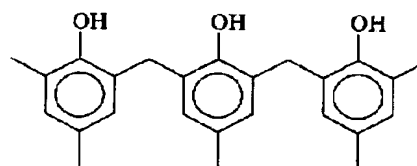
(R-23)



(R-24)



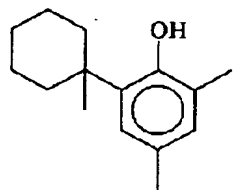
(R-25)



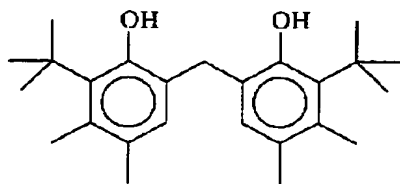
【0297】

## 【化 4 6】

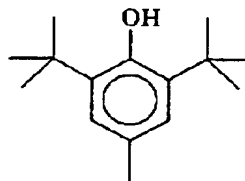
(R-26)



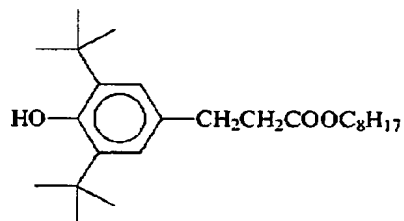
(R-27)



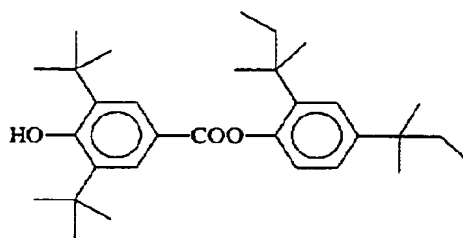
(R-28)



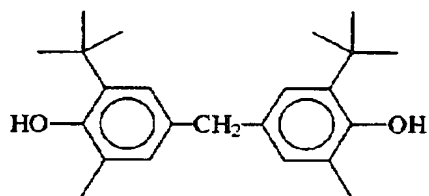
(R-29)



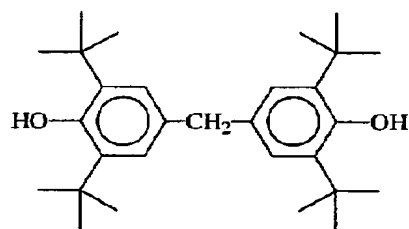
(R-30)



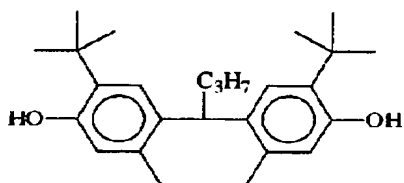
(R-31)



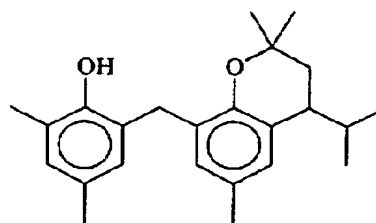
(R-32)



(R-33)



(R-34)



## 【0298】

特に (R-1) ~ (R-20) に示すような化合物であることが好ましい。

## 【0299】

本発明において還元剤の添加量は  $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$  であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$  であることがより好ましく、画像形成層を有する

面の銀 1 モルに対しては 5～50 モル%含まれることが好ましく、10～40 モル%で含まれることがさらに好ましい。

#### 【0300】

本発明にかかる還元剤は、有機銀塩、及び感光性ハロゲン化銀を含む画像形成層、及びその隣接層に添加することができるが、画像形成層に含有させることがより好ましい。

#### 【0301】

本発明にかかる還元剤は溶液形態、乳化分散形態、固体微粒子分散物形態など、いかなる方法で塗布液に含有せしめ、感光材料に含有させてもよい。

#### 【0302】

よく知られている乳化分散法としては、ジブチルフタレート、トリクレジルフオスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製する方法が挙げられる。

#### 【0303】

また、固体微粒子分散法としては、還元剤を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、振動ボールミル、サンドミル、ジェットミル、ローラーミルあるいは超音波によって分散し、固体分散物を作製する方法が挙げられる。好ましくは、サンドミルを使った分散方法である。尚、その際に保護コロイド（例えば、ポリビニルアルコール）、界面活性剤（例えばトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム（3つのイソプロピル基の置換位置が異なるものの混合物）などのアニオン性界面活性剤）を用いてもよい。水分散物には防腐剤（例えばベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩）を含有させることができる。

#### 【0304】

特に好ましいのは、還元剤の固体粒子分散法であり、平均粒子サイズ 0.01  $\mu\text{m}$ ～10  $\mu\text{m}$ 、好ましくは 0.05  $\mu\text{m}$ ～5  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 0.1  $\mu\text{m}$ ～1  $\mu\text{m}$  の微粒子として添加するのが好ましい。本発明においては他の固体分散物もこの範囲の粒子サイズに分散して用いるのが好ましい。

#### 【0305】



(水素結合性化合物の説明)

本発明では、還元剤の芳香族性の水酸基(—OH)、又はアミノ基を有する場合はアミノ基と水素結合を形成することが可能な基を有する非還元性の化合物を併用することも可能である。

【0306】

水素結合を形成しうる基としては、ホスホリル基、スルホキシド基、スルホニル基、カルボニル基、アミド基、エステル基、ウレタン基、ウレイド基、3級アミノ基、含窒素芳香族基などが挙げられる。その中でも好ましいのはホスホリル基、スルホキシド基、アミド基(但し、>N—H基を持たず、>N—R<sub>a</sub>(R<sub>a</sub>はH以外の置換基)のようにブロックされている。)、ウレタン基(但し、>N—H基を持たず、>N—R<sub>a</sub>(R<sub>a</sub>はH以外の置換基)のようにブロックされている。)、ウレイド基(但し、>N—H基を持たず、>N—R<sub>a</sub>(R<sub>a</sub>はH以外の置換基)のようにブロックされている。)を有する化合物である。

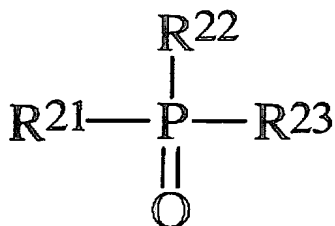
【0307】

本発明で、特に好ましい水素結合性化合物は下記一般式(D)で表される化合物である。

【0308】

一般式(D)

【化47】



【0309】

一般式(D)においてR<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>は各々独立にアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アミノ基又はヘテロ環基を表し、これらの基は無置換であっても置換基を有していてもよい。

## 【0310】

R<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>が置換基を有する場合の置換基としてはハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アミノ基、アシル基、アシルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、スルホンアミド基、アシルオキシ基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、スルホニル基、ホスホリル基などがあげられ、置換基として好ましいのはアルキル基又はアリール基でたとえばメチル基、エチル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-オクチル基、フェニル基、4-アルコキシフェニル基、4-アシルオキシフェニル基などがあげられる。

## 【0311】

R<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>のアルキル基としては具体的にはメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基、ドデシル基、イソプロピル基、*t*-ブチル基、*t*-アミル基、*t*-オクチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基、ベンジル基、フェネチル基、2-フェノキシプロピル基などがあげられる。

## 【0312】

アリール基としてはフェニル基、クレジル基、キシリル基、ナフチル基、4-*t*-ブチルフェニル基、4-*t*-オクチルフェニル基、4-アニシジル基、3,5-ジクロロフェニル基などが挙げられる。

## 【0313】

アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、ドデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、4-メチルシクロヘキシルオキシ基、ベンジルオキシ基等が挙げられる。

## 【0314】

アリールオキシ基としてはフェノキシ基、クレジルオキシ基、イソプロピルフェノキシ基、4-*t*-ブチルフェノキシ基、ナフトキシ基、ビフェニルオキシ基等が挙げられる。

## 【0315】

アミノ基としてはジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジブチルアミノ基、

ジオクチルアミノ基、N-メチル-N-ヘキシルアミノ基、ジシクロヘキシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基等が挙げられる。

【0316】

R<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>としてはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基が好ましい。本発明の効果の点ではR<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>のうち少なくとも一つ以上がアルキル基又はアリール基であることが好ましく、二つ以上がアルキル基又はアリール基であることがより好ましい。また、安価に入手することができるという点ではR<sup>21</sup>ないしR<sup>23</sup>が同一の基である場合が好ましい。

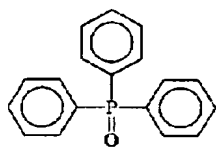
【0317】

以下に本発明における一般式(D)の化合物をはじめとする水素結合性化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

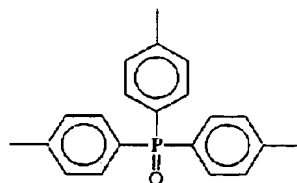
【0318】

【化 48】

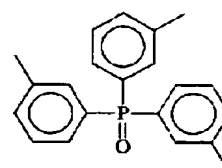
(D-1)



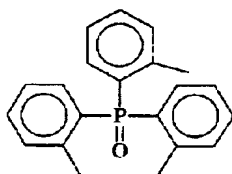
(D-2)



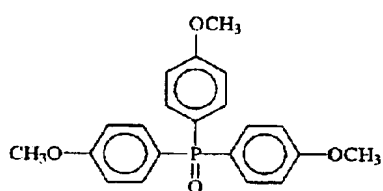
(D-3)



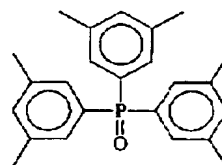
(D-4)



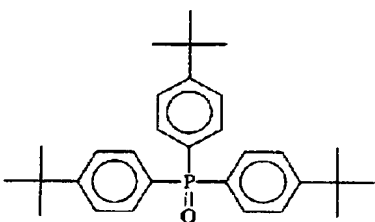
(D-5)



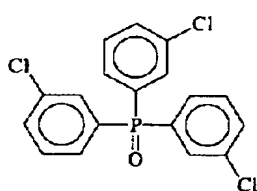
(D-6)



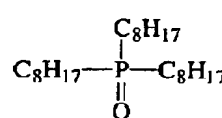
(D-7)



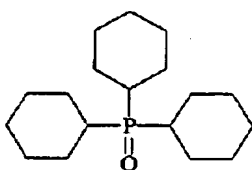
(D-8)



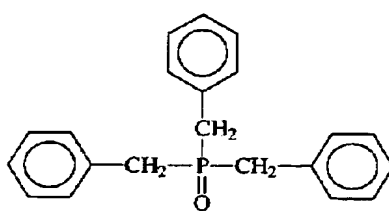
(D-9)



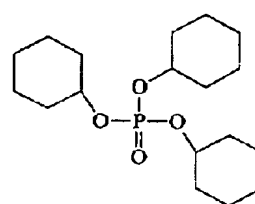
(D-10)



(D-11)



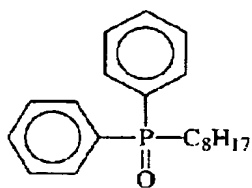
(D-12)



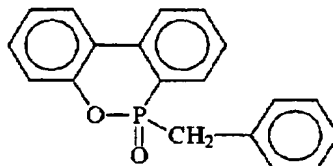
【0319】

## 【化 4 9】

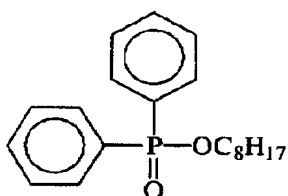
(D-13)



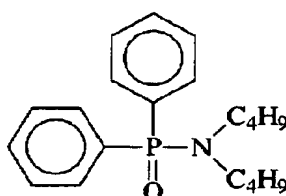
(D-14)



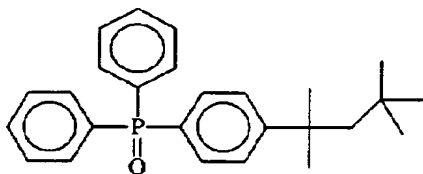
(D-15)



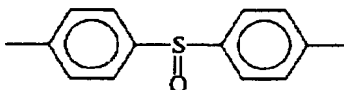
(D-16)



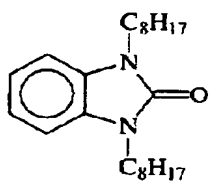
(D-17)



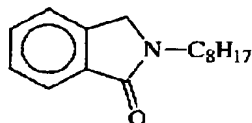
(D-18)



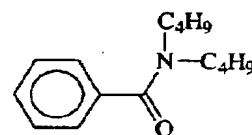
(D-19)



(D-20)



(D-21)



## 【0320】

水素結合性化合物の具体例は上述の他に、欧州特許1096310号明細書、特開2002-156727号、特開2002-318431号に記載のものがあげられる。

## 【0321】

本発明における水素結合性化合物は、還元剤と同様に溶液形態、乳化分散形態、固体分散微粒子分散物形態で塗布液に含有せしめ、感光材料中で使用すること

ができる。これらの化合物は、溶液状態でフェノール性水酸基を有する化合物と水素結合による錯体を形成しており、還元剤と本発明における一般式 (A) の化合物との組み合わせによっては錯体として結晶状態で単離することができる。

#### 【0322】

このようにして単離した結晶粉体を固体分散微粒子分散物として使用することは安定した性能を得る上で特に好ましい。また、還元剤と本発明における水素結合性化合物を粉体で混合し、適当な分散剤を使って、サンドグラインダーミル等で分散時に錯形成させる方法も好ましく用いることができる。

#### 【0323】

本発明における水素結合性化合物は、還元剤に対して、1～200モル%の範囲で使用することが好ましく、より好ましくは10～150モル%の範囲で、さらに好ましくは30～100モル%の範囲である。

#### 【0324】

(バインダーの説明)

本発明における有機銀塩含有層のバインダーは、いかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明又は半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ(ビニルアルコール)類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ(ビニルピロリドン)類、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)類、ポリ(メチルメタクリル酸)類、ポリ(塩化ビニル)類、ポリ(メタクリル酸)類、スチレン-無水マレイン酸共重合体類、スチレン-アクリロニトリル共重合体類、スチレン-ブタジエン共重合体類、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)及びポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)類、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(酢酸ビニル)類、ポリ(オレフィン)類、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水又は有機溶媒又はエマルジョンから被覆形成してもよい。

#### 【0325】

本発明では、有機銀塩を含有する層のバインダーのガラス転移温度は10℃以上80℃以下であることが好ましく、20℃～70℃であることがより好ましく、23℃以上65℃以下であることが更に好ましい。

#### 【0326】

なお、本明細書においてT<sub>g</sub>は下記の式で計算される。

$$1/T_g = \sum (X_i / T_{gi})$$

#### 【0327】

ここでは、ポリマーはi=1からnまでのn個のモノマー成分が共重合しているとする。X<sub>i</sub>はi番目のモノマーの重量分率(ΣX<sub>i</sub>=1)、T<sub>gi</sub>はi番目のモノマーの単独重合体のガラス転移温度(絶対温度)である。ただしΣはi=1からnまでの和をとる。

尚、各モノマーの単独重合体ガラスの転移温度の値(T<sub>gi</sub>)はPolymer Handbook (3rd Edition) (J. Brandrup, E. H. Immergut 著 (Wiley-Interscience、1989))の値を採用した。

#### 【0328】

バインダーとなるポリマーは単独種で用いてもよいし、必要に応じて2種以上を併用しても良い。また、ガラス転移温度が20℃以上のものとガラス転移温度が20℃未満のものを組み合わせて用いてもよい。T<sub>g</sub>の異なるポリマーを2種以上ブレンドして使用する場合には、その重量平均T<sub>g</sub>が上記の範囲に入ることが好ましい。

#### 【0329】

本発明においては、有機銀塩含有層が溶媒の30質量%以上が水である塗布液を用いて塗布し、乾燥して形成される場合に、さらに有機銀塩含有層のバインダーが水系溶媒(水溶媒)に可溶又は分散可能である場合に、特に25℃60%RHでの平衡含水率が2質量%以下のポリマーのラテックスからなる場合に性能が向上する。

最も好ましい形態は、イオン伝導度が2.5mS/cm以下になるように調製されたものであり、このような調製法としてポリマー合成後分離機能膜を用いて

精製処理する方法が挙げられる。

#### 【0330】

ここでいう前記ポリマーが可溶又は分散可能である水系溶媒とは、水又は水に70質量%以下の水混和性の有機溶媒を混合したものである。

水混和性の有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール等のアルコール系、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系、酢酸エチル、ジメチルホルムアミドなどを挙げることができる。

#### 【0331】

また「25℃60%RHにおける平衡含水率」とは、25℃60%RHの雰囲気下で調湿平衡にあるポリマーの重量W1と25℃で絶乾状態にあるポリマーの重量W0を用いて以下のように表すことができる。

25℃60%RHにおける平衡含水率 =  $\{(W1 - W0) / W0\} \times 100$  (質量%)

含水率の定義と測定法については、例えば高分子工学講座14、高分子材料試験法（高分子学会編、地人書館）を参考にすることができる。

#### 【0332】

本発明におけるバインダーポリマーの25℃60%RHにおける平衡含水率は、2質量%以下であることが好ましいが、より好ましくは0.01質量%以上1.5質量%以下、さらに好ましくは0.02質量%以上1質量%以下が望ましい。

#### 【0333】

本発明におけるバインダーは、水系溶媒に分散可能なポリマーが特に好ましい。分散状態の例としては、水不溶性疎水性ポリマーの微粒子が分散しているラテックスやポリマー分子が分子状態又はミセルを形成して分散しているものなどがあるが、いずれも好ましい。分散粒子の平均粒径は1～50000nm、より好ましくは5～1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。



## 【0334】

本発明において水系溶媒に分散可能なポリマーの好ましい態様としては、アクリル系ポリマー、ポリ（エステル）類、ゴム類（例えばSBR樹脂）、ポリ（ウレタン）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（オレフィン）類等の疎水性ポリマーを好ましく用いることができる。これらポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでもまた架橋されたポリマーでもよいし、単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種類以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでも、ブロックコポリマーでもよい。

## 【0335】

これらポリマーの分子量は数平均分子量で5000～1000000、好ましくは10000～200000がよい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは成膜性が悪く好ましくない。

## 【0336】

好ましいポリマーラテックスの具体例としては以下のものを挙げることができる。以下では原料モノマーを用いて表し、括弧内の数値は質量%、分子量は数平均分子量である。多官能モノマーを使用した場合は架橋構造を作るため分子量の概念が適用できないので架橋性と記載し、分子量の記載を省略した。T<sub>g</sub>はガラス転移温度を表す。

## 【0337】

P-1；-MMA（70）-EA（27）-MAA（3）-のラテックス（分子量37000、T<sub>g</sub>61℃）

P-2；-MMA（70）-2EHA（20）-St（5）-AA（5）-のラテックス（分子量40000、T<sub>g</sub>59℃）

P-3；-St（50）-Bu（47）-MAA（3）-のラテックス（架橋性、T<sub>g</sub>17℃）

P-4；-St（68）-Bu（29）-AA（3）-のラテックス（架橋性、T<sub>g</sub>17℃）

P-5；-St（71）-Bu（26）-AA（3）-のラテックス（架橋性

,  $T_g 24^{\circ}\text{C}$ )

P-6; -St (70) -Bu (27) -IA (3) -のラテックス (架橋性)

P-7; -St (75) -Bu (24) -AA (1) -のラテックス (架橋性、 $T_g 29^{\circ}\text{C}$ )

P-8; -St (60) -Bu (35) -DVB (3) -MAA (2) -のラテックス (架橋性)

P-9; -St (70) -Bu (25) -DVB (2) -AA (3) -のラテックス (架橋性)

P-10; -VC (50) -MMA (20) -EA (20) -AN (5) -AA (5) -のラテックス (分子量 80000)

P-11; -VDC (85) -MMA (5) -EA (5) -MAA (5) -のラテックス (分子量 67000)

P-12; -Et (90) -MAA (10) -のラテックス (分子量 12000)

P-13; -St (70) -2EHA (27) -AA (3) のラテックス (分子量 130000、 $T_g 43^{\circ}\text{C}$ )

P-14; -MMA (63) -EA (35) -AA (2) のラテックス (分子量 33000、 $T_g 47^{\circ}\text{C}$ )

P-15; -St (70.5) -Bu (26.5) -AA (3) -のラテックス (架橋性、 $T_g 23^{\circ}\text{C}$ )

P-16; -St (69.5) -Bu (27.5) -AA (3) -のラテックス (架橋性、 $T_g 20.5^{\circ}\text{C}$ )

### 【0338】

上記構造の略号は以下のモノマーを表す。MMA; メチルメタクリレート、EA; エチルアクリレート、MAA; メタクリル酸、2EHA; 2-エチルヘキシルアクリレート、St; スチレン、Bu; ブタジエン、AA; アクリル酸、DVB; ジビニルベンゼン、VC; 塩化ビニル、AN; アクリロニトリル、VDC; 塩化ビニリデン、Et; エチレン、IA; イタコン酸。

## 【0339】

以上に記載したポリマーラテックスは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。アクリル系ポリマーの例としては、セビアン A-4635, 4718, 4601 (以上ダイセル化学工業 (株) 製)、Nipol Lx811、814、821、820、857 (以上日本ゼオン (株) 製) など、ポリ (エステル) 類の例としては、FINETEX ES650、611、675、850 (以上大日本インキ化学 (株) 製)、WD-size、WMS (以上イーストマンケミカル製) など、ポリ (ウレタン) 類の例としては、HYDRAN AP10、20、30、40 (以上大日本インキ化学 (株) 製) など、ゴム類の例としては、LACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C (以上大日本インキ化学 (株) 製)、Nipol Lx416、410、438C、2507 (以上日本ゼオン (株) 製) など、ポリ (塩化ビニル) 類の例としては、G351、G576 (以上日本ゼオン (株) 製) など、ポリ (塩化ビニリデン) 類の例としては、L502、L513 (以上旭化成工業 (株) 製) など、ポリ (オレフィン) 類の例としては、ケミパール S120、SA100 (以上三井石油化学 (株) 製)などを挙げる事ができる。

これらのポリマーラテックスは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドしてもよい。

## 【0340】

本発明に用いられるポリマーラテックスとしては、特に、スチレン-ブタジエン共重合体のラテックスが好ましい。スチレン-ブタジエン共重合体におけるスチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との重量比は40:60~95:5であることが好ましい。また、スチレンのモノマー単位とブタジエンのモノマー単位との共重合体に占める割合は60~99質量%であることが好ましい。好ましい分子量の範囲は前記と同様である。

## 【0341】

本発明に用いることが好ましいスチレン-ブタジエン共重合体のラテックスとしては、前記のP-3~P-8, 14, 15、市販品であるLACSTAR-3307B、7132C、Nipol Lx416等が挙げられる。

## 【0342】

本発明の感光材料の有機銀塩含有層には、必要に応じてゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。

## 【0343】

これらの親水性ポリマーの添加量は有機銀塩含有層の全バインダーの30質量%以下、より好ましくは20質量%以下が好ましい。

## 【0344】

本発明における有機銀塩含有層（即ち、画像形成層）は、ポリマーラテックスをバインダーに用いて形成されたものが好ましい。有機銀塩含有層のバインダーの量は、全バインダー／有機銀塩の重量比が1/10～10/1、更には1/5～4/1の範囲が好ましい。

## 【0345】

また、このような有機銀塩含有層は、通常、感光性銀塩である感光性ハロゲン化銀が含有された感光性層（画像形成層又は乳剤層）でもあり、このような場合の、全バインダー／ハロゲン化銀の重量比は400～5、より好ましくは200～10の範囲が好ましい。

## 【0346】

本発明における画像形成層の全バインダー量は、0.2～30 g/m<sup>2</sup>、より好ましくは1～15 g/m<sup>2</sup>の範囲が好ましい。本発明における画像形成層には、架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

## 【0347】

本発明において感光材料の有機銀塩含有層塗布液の溶媒（ここでは簡単のため、溶媒と分散媒をあわせて溶媒と表す。）は、水を30質量%以上含む水系溶媒が好ましい。水以外の成分としてはメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなど任意の水混和性有機溶媒を用いてよい。溶媒の水含有率は50質量%以上がより好ましく、さらに好ましくは70質量%以上が良い。

## 【0348】

好ましい溶媒組成の具体例を挙げると、水100の他、水／メチルアルコール＝90／10、水／メチルアルコール＝70／30、水／メチルアルコール／ジメチルホルムアミド＝80／15／5、水／メチルアルコール／エチルセロソルブ＝85／10／5、水／メチルアルコール／イソプロピルアルコール＝85／10／5などがある（数値は質量％）。

## 【0349】

（かぶり防止剤の説明）

本発明はカブリ防止剤として下記一般式（H）で表される化合物を含有するものが好ましい。

## 【0350】

一般式（H）  $Q-(Y)_n-C(Z_1)(Z_2)X$

## 【0351】

一般式（H）において、Qはアルキル基、アリール基又はヘテロ環基を表し、Yは2価の連結基を表し、nは0又は1を表し、Z<sub>1</sub>及びZ<sub>2</sub>はハロゲン原子を表し、Xは水素原子又は電子求引性基を表す。

## 【0352】

Qは好ましくはハメットの置換基定数 $\sigma_p$ が正の値をとる電子求引性基で置換されたフェニル基を表す。ハメットの置換基定数に関しては、Journal of Medicinal Chemistry, 1973, Vol. 16, No. 11, 1207-1216等を参考にすることができる。

## 【0353】

このような電子求引性基としては、例えばハロゲン原子（フッ素原子（ $\sigma_p$ 値：0.06）、塩素原子（ $\sigma_p$ 値：0.23）、臭素原子（ $\sigma_p$ 値：0.23）、ヨウ素原子（ $\sigma_p$ 値：0.18））、トリハロメチル基（トリプロモメチル（ $\sigma_p$ 値：0.29）、トリクロロメチル（ $\sigma_p$ 値：0.33）、トリフルオロメチル（ $\sigma_p$ 値：0.54））、シアノ基（ $\sigma_p$ 値：0.66）、ニトロ基（ $\sigma_p$ 値：0.78）、脂肪族・アリール若しくは複素環スルホニル基（例えば、メタンスルホニル（ $\sigma_p$ 値：0.72））、脂肪族・アリール若しくは複素環アシル基（例えば、アセチル（ $\sigma_p$ 値：0.50）、ベンゾイル（ $\sigma_p$ 値：0.43））

)、アルキニル基(例えば、 $C\equiv CH$  ( $\sigma p$  値: 0.23))、脂肪族・アリール若しくは複素環オキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル ( $\sigma p$  値: 0.45)、フェノキシカルボニル ( $\sigma p$  値: 0.44))、カルバモイル基 ( $\sigma p$  値: 0.36)、スルファモイル基 ( $\sigma p$  値: 0.57)、スルホキシド基、ヘテロ環基、ホスホリル基等があげられる。

$\sigma p$  値としては好ましくは0.2~2.0の範囲で、より好ましくは0.4から1.0の範囲である。

#### 【0354】

電子求引性基として好ましいのは、カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基、カルボキシ基、アルキル又はアリールカルボニル基、及びアリールスルホニル基であり、特に好ましくはカルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アルキルホスホリル基であり、カルバモイル基が最も好ましい。

#### 【0355】

Xは、好ましくは電子求引性基であり、より好ましくはハロゲン原子、脂肪族・アリール若しくは複素環スルホニル基、脂肪族・アリール若しくは複素環アシル基、脂肪族・アリール若しくは複素環オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基であり、特に好ましくはハロゲン原子である。

ハロゲン原子の中でも、好ましくは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子であり、更に好ましくは塩素原子、臭素原子であり、特に好ましくは臭素原子である。

#### 【0356】

Yは好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO-$ 又は $SO_2-$ を表し、より好ましくは $-C(=O)-$ 、 $-SO_2-$ であり、特に好ましくは $-SO_2-$ である。nは、0又は1を表し、好ましくは1である。

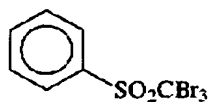
#### 【0357】

以下に本発明における一般式(H)の化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

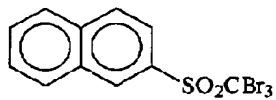
#### 【0358】

## 【化 50】

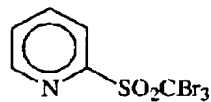
(H-1)



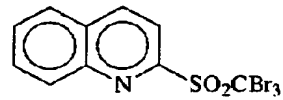
(H-2)



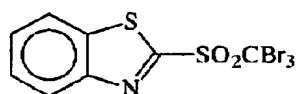
(H-3)



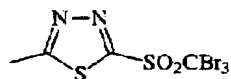
(H-4)



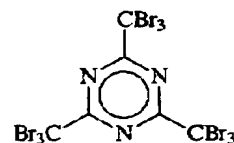
(H-5)



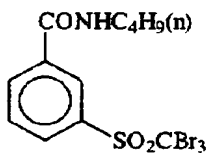
(H-6)



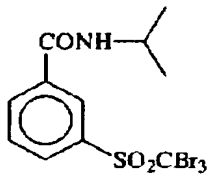
(H-7)



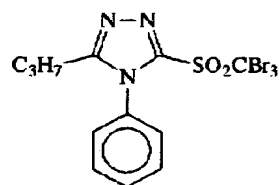
(H-8)



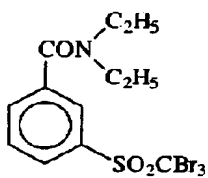
(H-9)



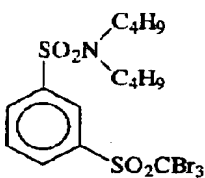
(H-10)



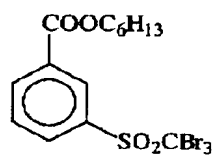
(H-11)



(H-12)



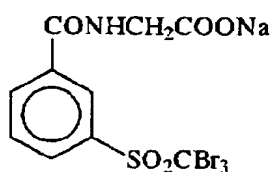
(H-13)



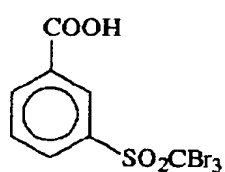
## 【0359】

## 【化 5 1】

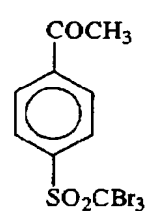
(H-14)



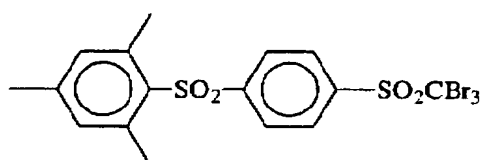
(H-15)



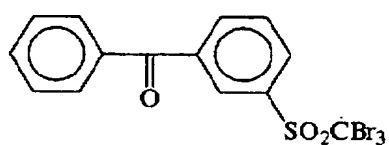
(H-16)



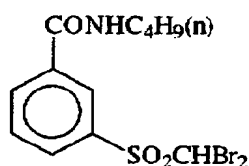
(H-17)



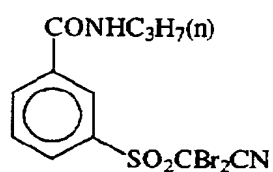
(H-18)



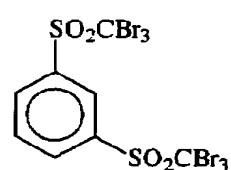
(H-19)



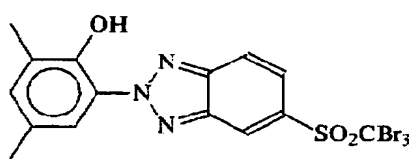
(H-20)



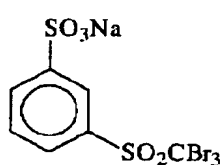
(H-21)



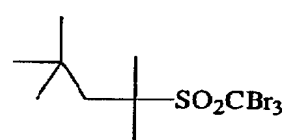
(H-22)



(H-23)



(H-24)



## 【0360】

本発明における一般式 (H) で表される化合物は、画像形成層の非感光性銀塩 1 モル当たり、 $10^{-4}$  ~ 0.8 モルの範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは  $10^{-3}$  ~ 0.1 モルの範囲で、さらに好ましくは  $5 \times 10^{-3}$  ~ 0.05 モルの範囲で使用する事が好ましい。

特に、本発明におけるヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀を用いた場合



、十分なかぶり防止効果を得るためにはこの一般式 (H) の化合物の添加量は重要であり、 $5 \times 10^{-3} \sim 0.03$  モルの範囲で使用する事が最も好ましい。

#### 【0361】

本発明において、一般式 (H) で表される化合物を感光材料に含有せしめる方法としては、前記還元剤の含有方法に記載の方法が挙げられる。

#### 【0362】

一般式 (H) で表される化合物の融点は  $200^{\circ}\text{C}$  以下であることが好ましく、さらに好ましくは  $170^{\circ}\text{C}$  以下がよい。

#### 【0363】

本発明に用いられるその他の有機ポリハロゲン化物として、特開平 11-65021 号の段落番号 0111~0112 に記載の特許に開示されているものが挙げられる。特に特願平 11-87297 号の式 (P) で表される有機ハロゲン化合物、特開平 10-339934 号の一般式 (II) で表される有機ポリハロゲン化合物、特願平 11-205330 号に記載の有機ポリハロゲン化合物が好ましい。

#### 【0364】

(その他のかぶり防止剤の説明)

その他のカブリ防止剤としては特開平 11-65021 号段落番号 0113 の水銀 (II) 塩、同号段落番号 0114 の安息香酸類、特開 2000-206642 号のサリチル酸誘導体、特開 2000-221634 号の式 (S) で表されるホルマリンスカベンジャー化合物、特開平 11-352624 号の請求項 9 に係るトリアジン化合物、特開平 6-11791 号の一般式 (III) で表される化合物、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデン等が挙げられる。

#### 【0365】

本発明に用いることのできるカブリ防止剤、安定剤及び安定剤前駆体特開平 10-62899 号の段落番号 0070、欧州特許 0803764 A1 号の第 20 頁第 57 行~第 21 頁第 7 行に記載の特許のもの、特開平 9-281637 号、同 9-329864 号記載の化合物が挙げられる。

## 【0366】

本発明における熱現像感光材料はカブリ防止を目的としてアゾリウム塩を含有しても良い。アゾリウム塩としては、特開昭59-193447号記載の一般式(XI)で表される化合物、特公昭55-12581号記載の化合物、特開昭60-153039号記載の一般式(II)で表される化合物が挙げられる。アゾリウム塩は感光材料のいかなる部位に添加しても良いが、添加層としては画像形成層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。

## 【0367】

アゾリウム塩の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行っても良く、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製時のいかなる工程でも良いが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。アゾリウム塩の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行っても良い。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加しても良い。

## 【0368】

本発明においてアゾリウム塩の添加量としてはいかなる量でも良いが、銀1モル当たり $1 \times 10^{-6}$ モル以上2モル以下が好ましく、 $1 \times 10^{-3}$ モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

## 【0369】

(その他の添加剤の説明)

## 1) メルカプト、ジスルフィド、及びチオン類

本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができ、特開平10-62899号の段落番号0067~0069、特開平10-186572号の一般式(I)で表される化合物及びその具体例として段落番号0033~0052、欧州特許公開第0803764A1号の第20ページ第36~56行に記載されている。その中でも特開平9-297367号、特開平9-304875号、特開2001-100358号、特開2002-303954号、特開2002-3

03951号等に記載されているメルカプト置換複素芳香族化合物が好ましい。

#### 【0370】

##### 2) 色調剤

本発明の熱現像感光材料では色調剤の添加が好ましく、色調剤については、特開平10-62899号の段落番号0054～0055、欧州特許0803764A1号のp. 21, 23行～48行、特開2000-356317号や特願2000-187298号に記載されており、特に、フタラジノン類（フタラジノン、フタラジノン誘導体若しくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5, 7-ジメトキシフタラジノン及び2, 3-ジヒドロ-1, 4-フタラジンジオン）；フタラジノン類とフタル酸類（例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸、フタル酸二アンモニウム、フタル酸ナトリウム、フタル酸カリウム及びテトラクロロ無水フタル酸）の組み合わせ；フタラジン類（フタラジン、フタラジン誘導体若しくは金属塩；例えば4-（1-ナフチル）フタラジン、6-イソプロピルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、6-クロロフタラジン、5, 7-ジメトキシフタラジン、及び2, 3-ジヒドロフタラジン）が好ましく、特に、ヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀との組み合わせにおいては、フタラジン類とフタル酸類の組み合わせが好ましい。

#### 【0371】

好ましいフタラジン類の添加量としては、有機銀塩1モル当たり0.01モル～0.3モルであり、さらに好ましくは0.02～0.2モル、特に好ましくは0.02～0.1モルである。この添加量は、本発明のようなヨウ化銀含有率の高い組成のハロゲン化銀乳剤で課題となっている現像促進においては、重要な要因であり、適正な添加量の選択によって十分な現像性と低いかぶりの両立が可能となる。

#### 【0372】

##### 3) 可塑剤、潤滑剤

本発明における画像形成層に用いることのできる可塑剤及び潤滑剤については特開平11-65021号段落番号0117に記載されている。滑り剤について

は特開平11-84573号段落番号0061~0064や特願平11-106881号段落番号0049~0062記載されている。

【0373】

4) 染料、顔料

本発明における画像形成層には色調改良、レーザー露光時の干渉縞発生防止、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料（例えばC. I. Pigment Blue 60、C. I. Pigment Blue 64、C. I. Pigment Blue 15:6）を用いることができる。これらについてはW098/36322号、特開平10-268465号、同11-338098号等に詳細に記載されている。

【0374】

5) 超硬調化剤

印刷製版用途に適した超硬調画像形成のためには、画像形成層に超硬調化剤を添加することが好ましい。超硬調化剤やその添加方法及び添加量については、特開平11-65021号公報段落番号0118、特開平11-223898号公報段落番号0136~0193、特願平11-87297号明細書の式(H)、式(1)~(3)、式(A)、(B)の化合物、特願平11-91652号明細書記載の一般式(III)~(V)の化合物（具体的化合物：化21~化24）、硬調化促進剤については特開平11-65021号公報段落番号0102、特開平11-223898号公報段落番号0194~0195に記載されている。

【0375】

分解して蟻酸や蟻酸塩を発生する物質を強いかぶらせ物質として用いるには、感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層を有する側に銀1モル当たり5ミリモル以下、さらには1ミリモル以下で含有させることが好ましい。

本発明の熱現像感光材料で超硬調化剤を用いる場合には、五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩を併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩としては、メタリン酸（塩）、ピロリン酸（塩）、オルトリン酸（塩）、三リン酸（塩）、四リン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）などを挙げることができる。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してでき

る酸又はその塩としては、オルトリン酸（塩）、ヘキサメタリン酸（塩）を挙げることができる。具体的な塩としてはオルトリン酸ナトリウム、オルトリン酸二水素ナトリウム、ヘキサメタリン酸ナトリウム、ヘキサメタリン酸アンモニウムなどが挙げられる。

五酸化二リンが水和してできる酸又はその塩の使用量（感光材料 1 m<sup>2</sup>あたりの塗布量）は感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0. 1 ～ 5 0 0 m g / m<sup>2</sup>が好ましく、0. 5 ～ 1 0 0 m g / m<sup>2</sup>がより好ましい。

#### 【 0 3 7 6 】

（塗布液の調製及び塗布）

本発明における画像形成層塗布液の調製温度は、3 0 ℃以上 6 5 ℃以下がよく、さらに好ましい温度は 3 5 ℃以上 6 0 ℃未満、より好ましい温度は 3 5 ℃以上 5 5 ℃以下である。また、ポリマーラテックス添加直後の画像形成層塗布液の温度が 3 0 ℃以上 6 5 ℃以下で維持されることが好ましい。

#### 【 0 3 7 7 】

### 2. 層構成、及びその他の構成成分

本発明の熱現像感光材料は、支持体の片面にのみ画像形成層を有する「片面型」であっても、両面に画像形成層を有する両面型であっても良い。

#### 【 0 3 7 8 】

（両面型熱現像感光材料）

本発明における両面型熱現像感光材料は、X線増感スクリーンを用いてX線画像を記録する画像形成方法に好ましく用いることができる。

この両面型熱現像感光材料を用いる画像形成方法は、少なくとも以下の工程を含むことが好ましい。

（a）前記熱現像感光材料を 1 対の X 線増感スクリーンの間に設置することにより、像形成用組立体を得る工程、

（b）前記組立体と X 線源との間に被検体を配置する工程、

（c）前記被検体にエネルギーレベルが、2 5 k V p 以上 1 2 5 k V p 以下の X 線を照射する工程、

（d）前記熱現像感光材料を、前記組立体から取り出す工程、

(e) 取り出した熱現像感光材料を、90℃以上180℃以下で加熱する工程。

#### 【0379】

本発明における組立体において使用する熱現像感光材料は、X線によって階段露光し、熱現像して得られる画像が、光学濃度(D)及び露光量(log E)の座標軸単位長の等しい直交座標上の特性曲線において、最小濃度(D<sub>min</sub>) + 濃度0.1の点と最小濃度(D<sub>min</sub>) + 濃度0.5の点とで作る平均ガンマ( $\gamma$ )が0.5~0.9であり、そして最小濃度(D<sub>min</sub>) + 濃度1.2の点と最小濃度(D<sub>min</sub>) + 濃度1.6の点とで作る平均ガンマ( $\gamma$ )値が3.2~4.0である特性曲線を有するように調製されていることが好ましい。X線撮影系において、このような特性曲線を有する熱現像感光材料を用いると、特性曲線の脚部が非常に延びていて、かつ中濃度部ではガンマ値が高いといった優れた写真特性のX線画像が得られる。この写真特性により、X線透過量の少ない縦隔部、心陰影等の低濃度域の描写性が良好になり、かつX線透過量の多い肺野部の画像においても視覚し易い濃度となり、またコントラストも良好になるとの利点がある。

軟部組織を撮影する場合には、管電圧40kV以下のX線を用いて撮影することが好ましい。より好ましくは、35kV以下のX線である。このような管電圧を用いた場合、軟部組織を視覚しやすい画像として撮影ができる。

#### 【0380】

上記のような好ましい特性曲線を有する熱現像感光材料は、たとえば、両側の画像形成層のそれぞれを、互いに異なった感度を持つ二層以上のハロゲン化銀乳剤層から構成するような方法で容易に製造することができる。特に、上層には高感度の乳剤を用い、下層には低感度で硬調な写真特性を有する乳剤を用いて、画像形成層を形成することが好ましい。このような二層からなる画像形成層を用いる場合における各層間のハロゲン化銀乳剤の感度差は1.5倍以上20倍以下、好ましくは2倍以上15倍以下である。なお、それぞれの層の形成に用いられる乳剤の量の比率は、用いられる乳剤の感度差及びカバリングパワーにより異なる。一般には、感度差が大きい程、高感度側の乳剤の使用比率を下げる。たとえば

、感度差が2倍であるときの好ましい各乳剤の使用比率は、カバリングパワーがほぼ等しい場合には、銀量換算で、高感度乳剤対低感度乳剤として1：20以上1：50以下の範囲の値となるように調整される。

#### 【0381】

本発明の熱現像感光材料の製造に利用される乳剤増感法や各種添加剤、構成材料等に関しては特に制限はなく、たとえば、特開平2-68539号公報、特開平2-103037号公報、及び特開平2-115837号公報に記載の各種の技術を利用することができる。

#### 【0382】

クロスオーバーカット（両面感光材料）とアンチハレーション（片面感光材料）の技術としては、特開平2-68539号公報、第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目に記載の染料若しくは染料と媒染剤を用いることができる。

#### 【0383】

両面型熱現像感光材料の感度について説明する。

X線増感スクリーンを用い、該X線増感スクリーンの主発光ピーク波長と同一波長であり、かつ、半値幅が $15 \pm 5 \text{ nm}$ であるX線を光源として露光する。このような光を得る方法としては干渉フィルターを組合せたフィルター系を用いる方法が利用できる。この方法によれば、干渉フィルターの組合せにも依存するが、通常、必要な露光量を持ち、かつ半値幅が $15 \pm 5 \text{ nm}$ の光を容易に得ることができる。

予め更正された照度計にて、正しく照度が測定されている上記光線を光源として、ニュートラルフィルターのステップウェッジを通して1秒間、1m離れた感光材料を露光する。

熱現像処理後、支持体に対し露光面の反対側の画像形成層を除去して得られる画像濃度を測定し、カブリ+濃度0.5が得られる露光量を測定することにより、感光材料の感度が求められる。感度は、ルクス秒で表すことができる。画像形成層を除去するには、アセトン、DMF、及びMEKなどの有機溶媒で除去することができる。

本発明における両面型熱現像感光材料の感度は、 $0.005$ ルクス・秒以上 $0.07$ ルクス・秒以下であることが好ましい。より好ましくは、 $0.007$ ルクス・秒以上 $0.05$ ルクス・秒以下である。

次に、本発明における蛍光増感紙（放射線増感スクリーン）について説明する。放射線増感スクリーンは、基本構造として、支持体と、その片面に形成された蛍光体層とからなる。蛍光体層は、蛍光体が結合剤（バインダ）中に分散されてなる層である。なお、この蛍光体層の支持体とは反対側の表面（支持体に面していない側の表面）には一般に、透明な保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

本発明において、好ましい蛍光体としては、以下に示すものが挙げられる。

タングステン酸塩系蛍光体 ( $\text{CaWO}_4$ 、 $\text{MgWO}_4$ 、 $\text{CaWO}_4:\text{Pb}$ 等)、テルビウム賦活希土類酸硫化物系蛍光体 [ $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $(\text{Y}, \text{Gd})\text{O}_2\text{S}:\text{Tb}$ 、 $\text{Tm}$ 等]、テルビウム賦活希土類燐酸塩系蛍光体 ( $\text{YPO}_4:\text{Tb}$ 、 $\text{GdPO}_4:\text{Tb}$ 、 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}$ 等)、テルビウム賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体 ( $\text{LaOBr}:\text{Tb}$ 、 $\text{LaOBr}:\text{Tb}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{LaOCl}:\text{Tb}$ 、 $\text{LaOCl}:\text{Tb}$ 、 $\text{Tm}$ 、 $\text{LaOBr}:\text{Tb}$ 、 $\text{GdOBr}:\text{Tb}$ 、 $\text{GdOCl}:\text{Tb}$ 等)、ツリウム賦活希土類オキシハロゲン化物系蛍光体 ( $\text{LaOBr}:\text{Tm}$ 、 $\text{LaOCl}:\text{Tm}$ 等)、硫酸バリウム系蛍光体 [ $\text{BaSO}_4:\text{Pb}$ 、 $\text{BaSO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{SO}_4:\text{Eu}^{2+}$ 等]、2価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属燐酸塩系蛍光体 [( $\text{Ba}_2\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 、( $\text{Ba}_2\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$ 等]、2価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体 [ $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{BaFCl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Tb}$ 、 $\text{BaF}_2\cdot\text{BaCl}\cdot\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $(\text{Ba}, \text{Mg})\text{F}_2\cdot\text{BaCl}\cdot\text{KCl}:\text{Eu}^{2+}$ 等]、沃化物系蛍光体 ( $\text{CsI}:\text{Na}$ 、 $\text{CsI}:\text{Tl}$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{KI}:\text{Tl}$ 等)、硫化物系蛍光体 [ $\text{ZnS}:\text{Ag}$  ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cd}$ )  $\text{S}:\text{Ag}$ 、( $\text{Zn}$



n, Cd) S : Cu、(Zn, Cd) S : Cu, Al 等]、燐酸ハフニウム系蛍光体 (Hf P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> : Cu 等)、但し本発明に用いられる蛍光体はこれらに限定されるものではなく、放射線の照射によって可視又は近紫外領域の発光を示す蛍光体であれば使用できる。

#### 【0387】

本発明で用いる蛍光増感紙は、傾斜粒径構造で蛍光体を充填することが好ましい。特に表面保護層側に大粒径の蛍光体粒子を塗布し、支持体側に小粒径の蛍光体粒子を塗布することが好ましく、小粒径のものは 0.5 ~ 2.0 μm で、大粒径のものは 10 ~ 30 μm の範囲が好ましい。

#### 【0388】

(片面型熱現像感光材料)

本発明における片面型熱現像感光材料は、特に乳房撮影用 X 線感光材料として用いるのが好ましい。

本目的に用いられる片面型熱現像感光材料は、得られる画像のコントラストを適切な範囲に設計することが重要である。

#### 【0389】

本発明における熱現像感光材料の特性曲線を求める方法について説明する。乳房撮影においては、通常低圧 X 線を発する Mo ターゲット管で露光するが、実質的に Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S : Tb からなる蛍光体を用いた増感スクリーンを用いる場合に限り、タングステン・ターゲット管から生じた X 線を線源にして距離法により X 線露光量を変化させる方法で特性曲線を求めても実質的に変わらない。

#### 【0390】

具体的に、この測定には、三相の電力供給で 50 kV<sub>p</sub> で運転されるタングステン・ターゲット管から生じた X 線を、厚み 3 mm のアルミニウム板を透過させたものを用いた。市販の UM-Fine スクリーンと測定する感材を密着させ、富士写真フィルム (株) 社製 ECMA カセットに装填した。X 線管球から順番に、カセット天板、フィルム、スクリーンとなるように配置して X 線照射を行った。距離法にて X 線露光量を変化させ、log E = 0.15 の幅でステップ露光した。

## 【0391】

露光後のフィルムは、定められた条件で熱現像される。その後濃度を測定し、照射線露光量の対数を横軸にし、縦軸に光学濃度を取り特性曲線を得る。コントラストは、カブリ+0.25とカブリ+2.0の濃度点を結ぶ直線の傾き（横軸とのなす角を $\theta$ として、 $\tan \theta$ ）から求められる。

## 【0392】

次に、感光材料の感度の測定法について説明する。光源としては、両面型熱現像感光材料の場合と同様に、用いられるX線増感スクリーンの主発光ピーク波長と同一の波長の単色光が用いられる。露光方法も、両面型熱現像感光材料の場合と同様である。熱現像処理後、得られた画像の濃度を測定し、カブリ+濃度0.5が得られる露光量を測定することにより、感光材料の感度が求められる。

## 【0393】

本発明における片面型熱現像感光材料の感度は、0.01ルクス・秒以上0.07ルクス・秒以下であることが好ましい。より好ましくは、0.01ルクス・秒以上0.05ルクス・秒以下である。コントラストは、3.0以上5.0以下であることが好ましい。特に、乳房撮影に用いる場合に、上記範囲内とすることが有効である。

## 【0394】

以下に本発明で用いられる乳房撮影用増感スクリーンに関して、詳しく説明する。乳房撮影用写真組体のX線増感スクリーンは、胸部診断用などと比べて高解像度を必要とされる。よって一般に市販されている乳房撮影用のX線増感スクリーンはその蛍光体層を着色することによってその解像度を上げている。しかしながらこのような着色はX線入射面に対し奥の蛍光体により吸収されたX線による発光光を有効に取り出すことができない。本発明におけるX線増感スクリーンは、実質的に蛍光体層を着色することなく、さらに十分にX線を吸収できるだけの蛍光体を塗布したうえで、必要な高鮮鋭度を得るスクリーンを提供することが必要である。

## 【0395】

このようなスクリーンの目標を達成するためにはその蛍光体の粒子サイズが一

定サイズ以下であることが好ましい。蛍光体のサイズの測定法方はコールターカウンター法、電子顕微鏡による観察などにより測定することができる。その蛍光体サイズの球相当直径平均は  $1\ \mu\text{m}$  以上  $5\ \mu\text{m}$  以下であることが好ましい。より好ましくは  $1\ \mu\text{m}$  以上  $4\ \mu\text{m}$  以下である。従来のような蛍光体層を染色する乳房撮影用スクリーンにおいてはこれは重要ではないが、本発明においては重要である。

#### 【0396】

またこのようなスクリーンにおいて鮮鋭度を上げるためには蛍光体層のバインダーと蛍光体の重量比において、よりバインダーが少ない方が好ましい。バインダー／蛍光体の重量比は  $1/50$  以上  $1/20$  以下であることが好ましく、さらには  $1/50$  以上  $1/25$  以下であることが好ましい。

#### 【0397】

バインダーとしては特開平 6-75097 号公報の第 4 頁右欄 45 行目から同 5 頁左欄 10 行目に記載の公知の物を使用することが出来るが、軟化温度又は融点が  $30^\circ\text{C}$  ~  $150^\circ\text{C}$  の熱可塑性エストラマーを単独、あるいは他のバインダーポリマーと共に用いることが好ましい。特に本発明のように鮮鋭度をあげるためにバインダーの少ないスクリーンでは、そのスクリーンの耐久性は悪化するので、これに耐えうるバインダーを選択することは重要である。この解決策としては、十分に柔軟性のあるバインダーを選択することが好ましい。また蛍光体層内に可塑剤等を添加することも好ましく用いられる。熱可塑性エラストマーの例としては、ポリスチレン、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリエステル、ポリアミド、ポリブタジエン、エチレン酢酸ビニル、天然ゴム、フッ素ゴム、ポリイソブレン、塩素化ポリエチレン、スチレン-ブタジエンゴム、シリコンゴムなどを挙げることができる。これらのうち、特にポリウレタンが好ましい。また蛍光体層の下塗りのバインダーの選択も重要である。アクリル系バインダーが好ましく用いられる。

#### 【0398】

またスクリーンは耐傷性・耐汚染性の許す範囲で、その表面保護層が薄いことも好ましい。その表面保護層の厚みは  $2\ \mu\text{m}$  以上  $7\ \mu\text{m}$  以下であることが好まし

い。

#### 【0399】

表面保護層の素材はPET（特に延伸タイプ）、PEN、ナイロン等のフィルムを張り合わせることが出来る。またフッ素系樹脂を溶剤に溶かして塗布することによって表面保護膜を形成することも汚れ防止の観点から好ましく用いられる。好ましいフッ素樹脂の態様については、特開平6-75097号公報の第6頁左欄4行目から同右欄43行目に詳しい。またこの様に溶剤塗布型で表面保護層を形成できる樹脂としては、フッ素樹脂の他にポリウレタン樹脂、ポリアクリル樹脂、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂などを挙げる事ができる。

#### 【0400】

また蛍光体の充填率が十分に高いことも、高感度でかつ高鮮鋭度のスクリーンを得るためには重要である。具体的には蛍光体の体積充填率が60%以上80%以下であることが好ましい。さらに好ましくは65%以上80%以下である。ここで本発明のような微粒子の蛍光体で体積充填率を高く保つためには特開平6-75097号公報の第4頁右欄29行目から同第6頁左欄1行目に記載の蛍光体層を圧縮処理する工程が好ましく用いられる。

#### 【0401】

また、本発明に使用される蛍光体は実質的に $Gd_2O_2S : Tb$ であることが好ましい。ここで、実質的にとは、蛍光体の主成分が $Gd_2O_2S : Tb$ であるという意味であり、その性能を向上させるための数%程度の添加物や、表面を修飾するためのシリカ等は好ましく用いることができる。またGdに代わりに数十%程度以内の割合でY、La、Luを混用することも可能である。

#### 【0402】

一般に蛍光体はその密度が重いことがX線を有効に吸収するため好ましい。乳房撮影用に用いられる線源において好ましいX線吸収能をしめすこの様な蛍光体としては、 $Gd_2O_2S : Tb$ の他に、 $YTbO_4$ 及びそれに発光中心として各種付活剤を加えたもの、 $CaWO_4$ 、 $BaFBr : Eu$ 等が挙げられる。

#### 【0403】

(紫外蛍光スクリーンとの組合せ)

本発明の熱現像感光材料を用いた画像形成方法としては、好ましくは400 nm以下に主ピークを持つ蛍光体との組み合わせで画像形成する方法を用いることができる。さらに好ましくは380 nm以下に主ピークを持つ蛍光体と組み合わせて画像形成する方法が良い。両面感材、片面感材のいずれでも組立て体として用いることができる。400 nm以下に主発光ピークであるスクリーンは特開平6-11804号、WO93/01521号に記載のスクリーンなどが使われるがこれに限られるものではない。紫外線のクロスオーバーカット（両面感光材料）とアンチハレーション（片面感光材料）の技術としては、特開平8-76307号公報に記載の技術を用いることができる。

本発明における熱現像感光材料は、紫外線吸収剤を含有することが好ましい。紫外線吸収剤としては、特開2002-328090号に記載の染料が特に好ましい。

#### 【0404】

本発明の熱現像感光材料は、画像形成層に加えて非画像形成層を有することができる。非画像形成層は、その配置から（a）画像形成層の上（支持体よりも遠い側）に設けられる表面保護層、（b）複数の画像形成層の間や画像形成層と保護層の間に設けられる中間層、（c）画像形成層と支持体との間に設けられる下塗り層、（d）画像形成層の反対側に設けられるバック層に分類できる。

#### 【0405】

また、光学フィルターとして作用する層を設けることができるが、（a）又は（b）の層として設けられる。アンチハレーション層は、（c）又は（d）の層として感光材料に設けられる。

#### 【0406】

##### 1) 表面保護層

本発明における熱現像感光材料は画像形成層の付着防止などの目的で表面保護層を設けることができる。表面保護層は単層でもよいし、複数層であってもよい。表面保護層については、特開平11-65021号段落番号0119～0120、特開2001-348546号に記載されている。

## 【0407】

本発明における表面保護層のバインダーとしては、ゼラチンが好ましいがポリビニルアルコール（PVA）を用いる若しくは併用することも好ましい。ゼラチンとしてはイナートゼラチン（例えば新田ゼラチン750）、フタル化ゼラチン（例えば新田ゼラチン801）など使用することができる。

## 【0408】

PVAとしては、特開2000-171936号の段落番号0009～0020に記載のものがあげられ、完全けん化物のPVA-105、部分けん化物のPVA-205、PVA-335、変性ポリビニルアルコールのMP-203（以上、クラレ（株）製の商品名）などが好ましく挙げられる。

## 【0409】

保護層（1層当たり）のポリビニルアルコール塗布量（支持体1m<sup>2</sup>当たり）としては0.3～4.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3～2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

## 【0410】

表面保護層（1層当たり）の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）塗布量（支持体1m<sup>2</sup>当たり）としては0.3～5.0g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3～2.0g/m<sup>2</sup>がより好ましい。

## 【0411】

## 2) アンチハレーション層

本発明の熱現像感光材料においては、アンチハレーション層を画像形成層に対して露光光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層については特開平11-65021号段落番号0123～0124、特開平11-223898号、同9-230531号、同10-36695号、同10-104779号、同11-231457号、同11-352625号、同11-352626号等に記載されている。

## 【0412】

アンチハレーション層には、露光波長に吸収を有するアンチハレーション染料を含有する。露光波長が赤外域にある場合には赤外線吸収染料を用いればよく、

その場合には可視域に吸収を有しない染料が好ましい。

#### 【0413】

可視域に吸収を有する染料を用いてハレーション防止を行う場合には、画像形成後には染料の色が実質的に残らないようにすることが好ましく、熱現像の熱により消色する手段を用いることが好ましく、特に非画像形成層に熱消色染料と塩基プレカーサーとを添加してアンチハレーション層として機能させることが好ましい。これらの技術については特開平11-231457号等に記載されている。

#### 【0414】

消色染料の添加量は、染料の用途により決定する。一般には、目的とする波長で測定したときの光学濃度（吸光度）が0.1を越える量で使用する。光学濃度は、0.2～2であることが好ましい。このような光学濃度を得るための染料の使用量は、一般に0.001～1 g/m<sup>2</sup>程度である。

#### 【0415】

なお、このように染料を消色すると、熱現像後の光学濃度を0.1以下に低下させることができる。二種類以上の消色染料を、熱消色型記録材料や熱現像感光材料において併用してもよい。同様に、二種類以上の塩基プレカーサーを併用してもよい。

#### 【0416】

このような消色染料と塩基プレカーサーを用いる熱消色においては、特開平11-352626号に記載のような塩基プレカーサーと混合すると融点を3℃以上降下させる物質（例えば、ジフェニルスルホン、4-クロロフェニル（フェニル）スルホン）を併用することが熱消色性等の点で好ましい。

#### 【0417】

##### 3) バック層

本発明に適用することのできるバック層については特開平11-65021号段落番号0128～0130に記載されている。

#### 【0418】

本発明においては、銀色調、画像の経時変化を改良する目的で300～450

nmに吸収極大を有する着色剤を添加することができる。このような着色剤は、特開昭62-210458号、同63-104046号、同63-103235号、同63-208846号、同63-306436号、同63-314535号、特開平01-61745号、特開2001-100363号などに記載されている。このような着色剤は、通常、 $0.1\text{ mg/m}^2 \sim 1\text{ g/m}^2$ の範囲で添加され、添加する層としては画像形成層の反対側に設けられるバック層が好ましい。

#### 【0419】

##### 4) マット剤

本発明において、搬送性改良のためにマット剤を表面保護層、及びバック層に添加することが好ましい。マット剤については、特開平11-65021号段落番号0126～0127に記載されている。

マット剤は感光材料 $1\text{ m}^2$ 当たりの塗布量で示した場合、好ましくは $1 \sim 40\text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $5 \sim 300\text{ mg/m}^2$ である。

#### 【0420】

また、乳剤面のマット度は、画像部に小さな白抜けが生じ、光漏れが発生するいわゆる星屑故障が生じなければいかようにも良いが、ベック平滑度が30秒以上2000秒以下が好ましく、特に40秒以上1500秒以下が好ましい。ベック平滑度は、日本工業規格(JIS) P8119「紙及び板紙のベック試験器による平滑度試験方法」及びTAPPI標準法T479により容易に求めることができる。

#### 【0421】

本発明においてバック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、800秒以下20秒以上が好ましく、さらに好ましくは500秒以下40秒以上である。

#### 【0422】

本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層若しくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。



## 【0423】

## 5) ポリマーラテックス

本発明における表面保護層やバック層にポリマーラテックスを添加することができる。

このようなポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン（奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会発行（1978））」、「合成ラテックスの応用（杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行（1993））」、「合成ラテックスの化学（室井宗一著、高分子刊行会発行（1970））」などにも記載され、具体的にはメチルメタクリレート（33.5質量%）／エチルアクリレート（50質量%）／メタクリル酸（16.5質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（47.5質量%）／ブタジエン（47.5質量%）／イタコン酸（5質量%）コポリマーのラテックス、エチルアクリレート／メタクリル酸のコポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（58.9質量%）／2-エチルヘキシルアクリレート（25.4質量%）／スチレン（8.6質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.1質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート（64.0質量%）／スチレン（9.0質量%）／ブチルアクリレート（20.0質量%）／2-ヒドロキシエチルメタクリレート（5.0質量%）／アクリル酸（2.0質量%）コポリマーのラテックスなどが挙げられる。

## 【0424】

ポリマーラテックスは、表面保護層、あるいはバック層の全バインダー（水溶性ポリマー及びラテックスポリマーを含む）の10質量%～90質量%用いるのが好ましく、特に20質量%～80質量%が好ましい。

## 【0425】

## 6) 膜面 pH

本発明の熱現像感光材料は、熱現像処理前の膜面 pH が 7.0 以下であることが好ましく、さらに好ましくは 6.6 以下である。その下限には特に制限はないが、3 程度である。最も好ましい pH 範囲は 4～6.2 の範囲である。

## 【0426】

膜面 pH の調節はフタル酸誘導体などの有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面 pH を低減させるという観点から好ましい。特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面 pH を達成する上で好ましい。

また、水酸化ナトリウムや水酸化カリウム、水酸化リチウム等の不揮発性の塩基とアンモニアを併用することも好ましく用いられる。なお、膜面 pH の測定方法は、特開 2000-2843997 号明細書の段落番号 0123 に記載されている。

#### 【0427】

##### 7) 硬膜剤

本発明における画像形成層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。

硬膜剤の例としては T. H. James 著 'THE THEORY OF THE PHOTOGRAPHIC PROCESS FOURTH EDITION' (Macmillan Publishing Co., Inc. 刊、1977 年刊) 77 頁から 87 頁に記載の各方法があり、クロムみょうばん、2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-*s*-トリアジンナトリウム塩、N, N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド)、N, N-プロピレンビス (ビニルスルホンアセトアミド) の他、同書 78 頁など記載の多価金属イオン、米国特許 4, 281, 060 号、特開平 6-208193 号などのポリイソシアネート類、米国特許 4, 791, 042 号などのエポキシ化合物類、特開昭 62-89048 号などのビニルスルホン系化合物類が好ましく用いられる。

#### 【0428】

硬膜剤は溶液として添加され、この溶液の保護層塗布液中への添加時期は、塗布する 180 分前から直前、好ましくは 60 分前から 10 秒前であるが、混合方法及び混合条件については本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

#### 【0429】

具体的な混合方法としては添加流量とコーターへの送液量から計算した平均滞

留時間を所望の時間となるようにしたタンクでの混合する方法やN. H a r n b y、M. F. E d w a r d s、A. W. N i e n o w 著、高橋幸司訳「液体混合技術」（日刊工業新聞社刊、1989年）の第8章等に記載されているスタチックミキサーなどを使用する方法がある。

#### 【0430】

##### 8) 界面活性剤

本発明に適用できる界面活性剤については特開平11-65021号段落番号0132に記載されている。

本発明ではフッ素系界面活性剤を使用することが好ましい。フッ素系界面活性剤の好ましい具体例は特開平10-197985号、特開2000-19680号、特開2000-214554号等に記載されている化合物が挙げられる。また、特開平9-281636号記載の高分子フッ素系界面活性剤も好ましく用いられる。本発明においては、特願2000-206560号記載のフッ素系界面活性剤の使用が特に好ましい。

#### 【0431】

##### 9) 帯電防止剤

また、本発明では、公知の種々の金属酸化物あるいは導電性ポリマーなどを含む帯電防止層を有しても良い。帯電防止層は前述の下塗り層、バック層表面保護層などと兼ねても良く、また別途設けてもよい。帯電防止層については、特開平11-65021号段落番号0135、特開昭56-143430号、同56-143431号、同58-62646号、同56-120519号、特開平11-84573号の段落番号0040~0051、米国特許第5,575,957号、特開平11-223898号の段落番号0078~0084に記載の技術を適用することができる。

#### 【0432】

##### 10) 支持体

透明支持体は二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現象処理中に発生する熱収縮歪みをなくすために、130~185℃の温度範囲で熱処理を施したポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートが好ましく用いら

れる。

#### 【0433】

紫外発光スクリーンと組合せて用いられる熱現感光材料の支持体としては、PENを好ましく用いることができる。ただしこれに限定されるものではない。PENとしてはポリエチレン-2, 6-ナフタレートが好ましい。本発明にいうポリエチレン-2, 6-ナフタレートとは、その繰返し構造単位が実質的にエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート単位から構成されるものであればよく、共重合されないポリエチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレートのみならず繰返し構造単位の数の10%以下、好ましくは5%以下が他の成分で変性されたような共重合体、及び他のポリマーとの混合物、組成物を含むものである。

#### 【0434】

ポリエチレン-2, 6-ナフタレートはナフタリン-2, 6-ジカルボン酸、又はその機能的誘導体、及びエチレングリコール又はその機能的誘導体とを触媒の存在下で適当な反応条件の下に結合せしめることによって合成されるが、本発明にいうポリエチレン-2, 6-ナフタレートには、このポリエチレン-2, 6-ナフタレートの重合完結前に適当な1種又は2種以上の第三成分（変性剤）を添加し共重合又は混合ポリエステルとしたものであってもよい。適当な第三成分としては、2価のエステル形成官能基を有する化合物、例えばシュウ酸、アジピン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ナフタレン-2, 7-ジカルボン酸、コハク酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸等のジカルボン酸、又はその低級アルキルエステル、p-オキシ安息香酸、p-オキシエトキシ安息香酸の如きオキシカルボン酸、又はその低級アルキルエステル、あるいはプロピレングリコール、トリメチレングリコールの如き2価アルコール類等の化合物があげられる。ポリエチレン-2, 6-ナフタレート又はその変性重合体は、例えば安息香酸、ベンゾイル安息香酸、ベンジルオキシ安息香酸、メトキシポリアルキレングリコールなどの1官能性化合物によって末端の水酸基及び／又はカルボキシル基を封鎖したものであってもよく、あるいは、例えば極く少量のグリセリン、ペンタエリスリトールの如き3官能、4官能エステル形成化合物で実質的に線状の共

重合体が得られる範囲内で変性されたものでもよい。

#### 【 0 4 3 5 】

医療用の熱現像感光材料の場合、透明支持体は青色染料（例えば、特開平 8 - 2 4 0 8 7 7 号実施例記載の染料 - 1）で着色されていてもよいし、無着色でもよい。

具体的な支持体の例は、特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 同号段落番号 0 1 3 4 に記載されている。

#### 【 0 4 3 6 】

支持体には、特開平 1 1 - 8 4 5 7 4 号の水溶性ポリエステル、同 1 0 - 1 8 6 5 6 5 号のスチレンブタジエン共重合体、特開 2 0 0 0 - 3 9 6 8 4 号や特開平 1 1 - 1 0 6 8 8 1 号段落番号 0 0 6 3 ~ 0 0 8 0 の塩化ビニリデン共重合体などの下塗り技術を適用することが好ましい。

#### 【 0 4 3 7 】

##### 1 1) その他の添加剤

熱現像感光材料には、さらに、酸化防止剤、安定化剤、可塑剤、紫外線吸収剤あるいは被覆助剤を添加してもよい。特開平 1 1 - 6 5 0 2 1 号段落番号 0 1 3 3 の記載の溶剤を添加しても良い。各種の添加剤は、画像形成層あるいは非画像形成層のいずれかに添加する。それらについて WO 9 8 / 3 6 3 2 2 号、EP 8 0 3 7 6 4 A 1 号、特開平 1 0 - 1 8 6 5 6 7 号、同 1 0 - 1 8 5 6 8 号等を参考にすることができる。

#### 【 0 4 3 8 】

##### 1 2) 塗布方式

本発明の熱現像感光材料はいかなる方法で塗布されても良い。具体的には、エクストルージョンコーティング、スライドコーティング、カーテンコーティング、浸漬コーティング、ナイフコーティング、フローコーティング、又は米国特許第 2, 6 8 1, 2 9 4 号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作が用いられ、Stephen F. Kistler、Peter M. Schweizer 著 'LIQUID FILM COATING' (CHAPMAN & HALL 社刊、1997 年) 399 頁から

536頁記載のエクストルージョンコーティング、又はスライドコーティング好ましく用いられ、特に好ましくはスライドコーティングが用いられる。

【0439】

スライドコーティングに使用されるスライドコーターの形状の例は同書427頁のFigure 11b. 1にある。また、所望により同書399頁から536頁記載の方法、米国特許第2,761,791号及び英国特許第837,095号に記載の方法により2層又はそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0440】

本発明における有機銀塩含有層塗布液は、いわゆるチキソトロピー流体であることが好ましい。この技術については特開平11-52509号を参考にすることができる。

本発明における有機銀塩含有層塗布液は剪断速度 $0.1\text{ S}^{-1}$ における粘度は $400\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $20,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

また、剪断速度 $1000\text{ S}^{-1}$ においては $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、さらに好ましくは $5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下である。

【0441】

13) 包装材料

本発明の熱現像感光材料は、使用される前の保存時に写真性能の変質を防ぐため、あるいはロール状態の製品形態の場合にはカールしたり巻き癖が付くのを防ぐために、酸素透過率及び／又は水分透過率の低い包装材料で密閉包装するのが好ましい。酸素透過率は、 $25^{\circ}\text{C}$ で $50\text{ ml/atm/m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ ml/atm/m}^2\cdot\text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1.0\text{ ml/atm/m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。水分透過率は、 $10\text{ g/atm/m}^2\cdot\text{day}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\text{ g/atm/m}^2\cdot\text{day}$ 以下であり、さらに好ましくは $1\text{ g/atm/m}^2\cdot\text{day}$ 以下である。酸素透過率及び／又は水分透過率の低い包装材料の具体例としては、例えば特開平8-254793号、特開2000-206653号に記載されているものを利用することができる。

## 【0442】

## 14) その他の利用できる技術

本発明の熱現像感光材料に用いることのできる技術としては、EP803764A1号、EP883022A1号、WO98/36322号、特開昭56-62648号、同58-62644号、特開平9-43766、同9-281637、同9-297367号、同9-304869号、同9-311405号、同9-329865号、同10-10669号、同10-62899号、同10-69023号、同10-186568号、同10-90823号、同10-171063号、同10-186565号、同10-186567号、同10-186569号～同10-186572号、同10-197974号、同10-197982号、同10-197983号、同10-197985号～同10-197987号、同10-207001号、同10-207004号、同10-221807号、同10-282601号、同10-288823号、同10-288824号、同10-307365号、同10-312038号、同10-339934号、同11-7100号、同11-15105号、同11-24200号、同11-24201号、同11-30832号、同11-84574号、同11-65021号、同11-109547号、同11-125880号、同11-129629号、同11-133536号～同11-133539号、同11-133542号、同11-133543号、同11-223898号、同11-352627号、同11-305377号、同11-305378号、同11-305384号、同11-305380号、同11-316435号、同11-327076号、同11-338096号、同11-338098号、同11-338099号、同11-343420号、特願2000-187298号、同2000-10229号、同2000-47345号、同2000-206642号、同2000-98530号、同2000-98531号、同2000-112059号、同2000-112060号、同2000-112104号、同2000-112064号、同2000-171936号も挙げられる。

## 【0443】

## 15) カラー画像形成

多色カラー熱現像感光材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。

多色カラー熱現像感光材料の場合、各画像形成層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各画像形成層の間に官能性若しくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

#### 【0444】

### 3. 画像形成方法

#### 1) 露光

本発明の感光材料はいかなる方法で露光されても良いが、露光光源としてレーザー光が好ましい。本発明のようにヨウ化銀含有率の高いハロゲン化銀乳剤は、従来はその感度が低くて問題であった。しかし、レーザー光のような高照度で書き込むことで低感度の問題も解消され、しかもより少ないエネルギーで画像記録できることがわかった。このような強い光で短時間に書き込むことによって目標の感度を達成することができる。

#### 【0445】

特に最高濃度 ( $D_{max}$ ) を出すような露光量を与える場合、感光材料表面の好ましい光量は  $0.1 \text{ W/mm}^2 \sim 100 \text{ W/mm}^2$  である。より好ましくは  $0.5 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$  であり、最も好ましくは  $1 \text{ W/mm}^2 \sim 50 \text{ W/mm}^2$  である。

#### 【0446】

本発明によるレーザー光としては、ガスレーザー ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He-Ne}$ ,  $\text{He-Cd}$ )、YAGレーザー、色素レーザー、半導体レーザーなどが好ましい。また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。好ましく用いられるレーザーは、熱現像感光材料の分光増感色素などの光吸収ピーク波長に対応して決まるが、赤～赤外発光の  $\text{He-Ne}$  レーザー、赤色半導体レーザー、あるいは青～緑発光の  $\text{Ar}^+$ ,  $\text{He-Ne}$ ,  $\text{He-Cd}$  レーザー、青色半導体レーザーである。近年、特に、SHG (Second Harmonic Generator) 素子と半導体レーザーを一体化したモジュールや青色半導体レ



ーザーが開発されてきて、短波長領域のレーザー出力装置がクローズアップされてきた。青色半導体レーザーは、高精細の画像記録が可能であること、記録密度の増大、かつ長寿命で安定した出力が得られることから、今後需要が拡大していくことが期待されている。レーザー光のピーク波長は、青色の300nm～500nm、好ましくは400nm～500nm、赤～近赤外の600nm～900nm、好ましくは620nm～850nmである。

【0447】

レーザー光は、高周波重量などの方法によって縦マルチに発振していることも好ましく用いられる。

【0448】

## 2) 熱現像

本発明の熱現像感光材料は、いかなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した熱現像感光材料を昇温して現像される。好ましい現像温度としては80～250℃であり、さらに好ましくは100～140℃である。

現像時間としては1～60秒が好ましく、5～30秒がさらに好ましく、5～20秒が特に好ましい。

【0449】

熱現像の方式としてはプレートヒーター方式が好ましい。プレートヒーター方式による熱現像方式とは特開平11-133572号に記載の方法が好ましく、潜像を形成した熱現像感光材料を熱現像部にて加熱手段に接触させることにより可視像を得る熱現像装置であって、前記加熱手段がプレートヒータからなり、かつ前記プレートヒータの一方の面に沿って複数の押えローラが対向配設され、前記押えローラと前記プレートヒータとの間に前記熱現像感光材料を通過させて熱現像を行うことを特徴とする熱現像装置である。プレートヒータを2～6段に分けて先端部については1～10℃程度温度を下げるのが好ましい。

【0450】

このような方法は特開昭54-30032号にも記載されており、熱現像感光材料に含有している水分や有機溶媒を系外に除外させることができ、また、急激に熱現像感光材料が加熱されることでの熱現像感光材料の支持体形状の変化を押

さえることもできる。

【0451】

### 3) システム

露光部及び熱現像部を備えた医療用レーザーイメージャーとして富士メディカルドライイメージャー—FM—DPL及びDRYP IX 7000を挙げることができる。該システムは、Fuji Medical Review No. 8, page 39～55に記載されており、それらの技術を利用することができる。また、DICOM規格に適合したネットワークシステムとして富士メディカル（株）が提案した「AD network」の中のレーザーイメージャー用の熱現像感光材料としても適用することができる。

【0452】

### 4. 本発明の用途

本発明の高ヨウ化銀写真乳剤を用いた熱現像感光材料は、銀画像による黑白画像を形成し、医療診断用の熱現像感光材料、工業写真用熱現像感光材料、印刷用熱現像感光材料、COM用の熱現像感光材料として使用されることが好ましい。

【0453】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0454】

#### 実施例 1

##### 1. PET支持体の作製

##### 1-1. 製膜

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い固有粘度  $IV = 0.66$ （フェノール／テトラクロロエタン＝6／4（重量比）中  $25^{\circ}\text{C}$  で測定）のPETを得た。これをペレット化した後  $130^{\circ}\text{C}$  で4時間乾燥し、 $300^{\circ}\text{C}$  で熔融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が  $175\mu\text{m}$  になるような厚みの未延伸フィルムを作製した。

【0455】

これを、周速の異なるロールを用い3.3倍に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施した。この時の温度はそれぞれ、110℃、130℃であった。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で横方向に4%緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、 $4\text{ kg/cm}^2$ で巻き取り、厚み $175\text{ }\mu\text{m}$ のロールを得た。

## 【0456】

(表面コロナ放電処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ放電処理機6KVAモデルを用い、支持体の両面を室温下において20m/分で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\text{ kV}\cdot\text{A}\cdot\text{分}/\text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

## 【0457】

(下塗り支持体の作製)

(1) 下塗層塗布液の作製

処方① (画像形成層側下塗り層用)

高松油脂(株)製ペスレジンA-520 (30質量%溶液) 59g

ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液 5.4g

綜研化学(株)製 MP-1000 (ポリマー微粒子、平均粒径 $0.4\text{ }\mu\text{m}$ )  
0.91g

蒸留水 935ml

## 【0458】

処方② (バック面第1層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス 158g

(固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32)

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシー-S-トリアジンナトリウム塩 8質量%  
水溶液 20g

ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液 10ml

蒸留水	854 ml
-----	--------

## 【0459】

処方③ (バック面側第2層用)

S n O <sub>2</sub> /S b O (9/1 質量比、平均粒径 0.038 μm、17 質量%分散物)	84 g
ゼラチン (10 質量%水溶液)	89.2 g
信越化学 (株) 製 メトロース TC-5 (2 質量%水溶液)	8.6 g
綜研化学 (株) 製 MP-1000	0.01 g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムの 1 質量%水溶	10 ml
NaOH (1 質量%)	6 ml
プロキセル (ICI 社製)	1 ml
蒸留水	805 ml

## 【0460】

上記厚さ 175 μm の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面 (画像形成層面) に上記下塗り塗布液処方①をワイヤーバーでウエット塗布量が 6.6 ml/m<sup>2</sup> (片面当たり) になるように塗布して 180℃ で 5 分間乾燥し、ついでこの裏面 (バック面) に上記下塗り塗布液処方②をワイヤーバーでウエット塗布量が 5.7 ml/m<sup>2</sup> になるように塗布して 180℃ で 5 分間乾燥し、更に裏面 (バック面) に上記下塗り塗布液処方③をワイヤーバーでウエット塗布量が 7.7 ml/m<sup>2</sup> になるように塗布して 180℃ で 6 分間乾燥して下塗り支持体を作製した。

## 【0461】

## 2. 塗布用材料の準備

## 1) ハロゲン化銀乳剤の調製

(ハロゲン化銀乳剤 A の調製)

蒸留水 1421 ml に 1 質量% ヨウ化カリウム溶液 4.3 ml を加え、さらに 0.5 モル/L 硫酸を 3.5 ml、フタル化ゼラチン 36.5 g、2, 2' - (エチレンジチオ) ジエタノールの 5 質量% メタノール溶液 160 ml を添加した溶液を、ステンレス製反応壺中で攪拌しながら 75℃ に液温を保ち、硝酸銀 22

22 g に蒸留水を加え 218 ml に希釈した溶液 A とヨウ化カリウム 36.6 g を蒸留水にて 366 ml に希釈した溶液 B を、溶液 A は一定流量で 38 分かけて全量添加し、溶液 B は pAg を 10.2 に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。その後、3.5 質量% の過酸化水素水溶液を 10 ml 添加し、さらにベンゾイミダゾールの 10 質量% 水溶液を 10.8 ml 添加した。さらに、硝酸銀 51.86 g に蒸留水を加えて 508.2 ml に希釈した溶液 C とヨウ化カリウム 63.9 g を蒸留水にて 639 ml に希釈した溶液 D を、溶液 C は一定流量で 63 分かけて全量添加し、溶液 D は pAg を 10.2 に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-4}$  モルになるよう六塩化イリジウム (III) 酸カリウム塩を溶液 C 及び溶液 D を添加しはじめてから 10 分後に全量添加した。また、溶液 C の添加終了の 5 秒後に六シアン化鉄 (II) カリウム水溶液を銀 1 モル当たり  $3 \times 10^{-4}$  モル全量添加した。0.5 mol/L 濃度の硫酸を用いて pH を 3.8 に調整し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1 mol/L 濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH 5.9 に調整し、pAg 11.0 のハロゲン化銀分散物を作製した。

#### 【0462】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら 38℃ に維持して、0.34 質量% の 1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を 5 ml 加え、40 分後に 47℃ に昇温した。昇温の 20 分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀 1 モルに対して  $7.6 \times 10^{-5}$  モル加え、さらに 5 分後にテルル増感剤 C をメタノール溶液で銀 1 モル当たり  $2.9 \times 10^{-4}$  モル加えて 91 分間熟成した。その後、分光増感色素 A と増感色素 B のモル比で 3:1 のメタノール溶液を銀 1 モル当たり増感色素 A と B の合計として  $1.2 \times 10^{-3}$  モル加え、1 分後に N, N'-ジヒドロキシー-N'', N''-ジエチルメラミンの 0.8 質量% メタノール溶液 1.3 ml を加え、さらに 4 分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀 1 モル当たり  $4.8 \times 10^{-3}$  モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールをメタノール溶液で銀 1 モルに対して  $5.4 \times 10^{-3}$  モル及び 1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを水溶液で銀 1 モルに

対して  $8.5 \times 10^{-3}$  モル添加して、ハロゲン化銀乳剤 A を作製した。

【0463】

ハロゲン化銀乳剤 A は、純ヨウ化銀乳剤であり、平均投影面積直径  $1.369 \mu\text{m}$ 、平均投影面積直径の変動係数  $19.7\%$ 、平均厚み  $0.130 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比  $11.1$  の平板状粒子が全投影面積の  $80\%$  以上を占めていた。球相当直径は  $0.707 \mu\text{m}$  であった。X線粉末回折分析による解析の結果、ヨウ化銀の  $90\%$  以上が  $\gamma$  相で存在していた。

【0464】

(ハロゲン化銀乳剤 B の調製)

ハロゲン化銀乳剤 A で調製した平板状粒子 AgI 乳剤 1 モルを反応容器に入れた。pAg は  $38^\circ\text{C}$  で測定して  $10.2$  であった。次いで、ダブルジェット添加により、 $0.5$  モル/リットルの NaCl 溶液及び  $0.5$  モル/リットルの  $\text{AgNO}_3$  溶液を  $10 \text{ ml/分}$  で  $20$  分間にわたって添加し、実質的に  $10$  モル%塩化銀を AgI ホスト乳剤上に沈殿させた。操作中、pAg は  $10.2$  に維持した。さらに、 $0.5 \text{ mol/L}$  濃度の硫酸を用いて pH を  $3.8$  に調製し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。 $1 \text{ mol/L}$  濃度の水酸化ナトリウムを用いて pH  $5.9$  に調整し、pAg  $11.0$  のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0465】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら  $38^\circ\text{C}$  に維持して、 $0.34$  質量%の  $1,2$ -ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を  $5 \text{ ml}$  加え、 $40$  分後に  $47^\circ\text{C}$  に昇温した。昇温の  $20$  分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀 1 モルに対して  $7.6 \times 10^{-5}$  モル加え、さらに 5 分後にテルル増感剤 C をメタノール溶液で銀 1 モル当たり  $2.9 \times 10^{-4}$  モル加えて  $91$  分間熟成した。その後、分光増感色素 A と増感色素 B のモル比で  $3:1$  のメタノール溶液を銀 1 モル当たり増感色素 A と B の合計として  $1.2 \times 10^{-3}$  モル加え、1 分後に N, N'-ジヒドロキシー-N'', -ジエチルメラミンの  $0.8$  質量%メタノール溶液  $1.3 \text{ ml}$  を加え、さらに 4 分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀 1 モル当たり  $4.8 \times 10^{-3}$  モル

、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して $5.4 \times 10^{-3}$ モル及び1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを水溶液で銀1モルに対して $8.5 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤Bを作製した。

#### 【0466】

##### 《ハロゲン化銀乳剤Cの調製》

ハロゲン化銀乳剤Aで調製した平板状粒子AgI乳剤1モルを反応容器に入れた。pAgは38℃で測定して10.2であった。次いで、ダブルジェット添加により、0.5モル/リットルのKBr溶液及び0.5モル/リットルのAgNO<sub>3</sub>溶液を10ml/分で20分間にわたって添加し、実質的に10モル%臭化銀をAgIホスト乳剤上に沈殿させた。操作中、pAgは10.2に維持した。さらに、0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調製し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg11.0のハロゲン化銀分散物を作製した。

#### 【0467】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して $7.6 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり $2.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。その後、分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で3:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として $1.2 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後にN, N'-ジヒドロキシー-N'', -ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり $4.8 \times 10^{-3}$ モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1, 3, 4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して $5.4 \times 10^{-3}$ モル及び1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを水溶液で銀1モルに対して8

・  $5 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤Cを作製した。

【0468】

（ハロゲン化銀乳剤Dの調製）

・  
ハロゲン化銀乳剤Aで調製した平板状粒子AgI乳剤1モルを反応容器に入れた。pAgは38℃で測定して10.2であった。次いで、ダブルジェット添加により、0.5モル/リットルのKBr溶液及び0.5モル/リットルのAgNO<sub>3</sub>溶液を10ml/分で20分間にわたって添加し、実質的に10モル%臭化銀をAgIホスト乳剤上に沈殿させた。操作中、pAgは10.2に維持した。さらに、0.5mol/LのKI溶液200mlを添加して20分間熟成した。次いで、0.5mol/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調製し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1mol/L濃度の水酸化ナトリウムを用いてpH5.9に調整し、pAg11.0のハロゲン化銀分散物を作製した。

【0469】

・  
上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して $7.6 \times 10^{-5}$ モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Cをメタノール溶液で銀1モル当たり $2.9 \times 10^{-4}$ モル加えて91分間熟成した。その後、分光増感色素Aと増感色素Bのモル比で3:1のメタノール溶液を銀1モル当たり増感色素AとBの合計として $1.2 \times 10^{-3}$ モル加え、1分後にN,N'-ジヒドロキシー-N'',-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり $4.8 \times 10^{-3}$ モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して $5.4 \times 10^{-3}$ モル及び1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを水溶液で銀1モルに対して $8.5 \times 10^{-3}$ モル添加して、ハロゲン化銀乳剤Dを作製した。

TEMにより、転位線が多数導入されていることが観察された。



## 【 0 4 7 0 】

(ハロゲン化銀乳剤 E の調製)

ハロゲン化銀乳剤 A の調製の際用いたヨウ化カリウム溶液を、ヨウ化カリウム／臭化カリウムの質量比 1／19 の溶液の同量に変えて、ヨウ化銀 3.5 モル％のヨウ臭化銀を調製した。

## 【 0 4 7 1 】

(ハロゲン化銀乳剤 F の調製)

ハロゲン化銀乳剤 E で調製した平板状粒子 A g B r I 乳剤に対して、ハロゲン化銀乳剤 B の調製と同様の方法で、実質的に 10 モル％塩化銀を A g B r I ホスト乳剤上に沈殿させた。

## 【 0 4 7 2 】

(ハロゲン化銀乳剤 G の調製)

ハロゲン化銀乳剤 E で調製した平板状粒子 A g B r I 乳剤に対して、ハロゲン化銀乳剤 C の調製と同様の方法で、実質的に 10 モル％臭化銀を A g B r I ホスト乳剤上に沈殿させた。

## 【 0 4 7 3 】

(ハロゲン化銀乳剤 H の調製)

ハロゲン化銀乳剤 E で調製した平板状粒子 A g B r I 乳剤に対して、ハロゲン化銀乳剤 D の調製と同様の方法で、転位線が多数導入されたヨウ臭化銀乳剤を調製した。

## 【 0 4 7 4 】

2) 脂肪酸銀分散物 A の調製

<再結晶ベヘン酸の調製>

ヘンケル社製ベヘン酸（製品名 E d e n o r C 2 2 - 8 5 R）100 k g を、1200 k g のイソプロピルアルコールにまぜ、50℃で溶解し、10 μ m のフィルターで濾過した後、30℃まで、冷却し、再結晶を行った。再結晶をする際の、冷却スピードは、3℃／時間にコントロールした。得られた結晶を遠心濾過し、100 k g のイソプロピルアルコールでかけ洗いを実施した後、乾燥を行った。得られた結晶をエステル化して G C - F I D 測定をしたところ、ベヘン酸

含有率は96モル%、それ以外にリグノセリン酸が2モル%、アラキジン酸が2モル%、エルカ酸0.001モル%含まれていた。

#### 【0475】

##### <脂肪酸銀分散物の調製>

再結晶ベヘン酸88kg、蒸留水422L、5mol/L濃度のNaOH水溶液49.2L、t-ブチルアルコール120Lを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液Bを得た。別に、硝酸銀40.4kgの水溶液206.2L (pH4.0) を用意し、10℃にて保温した。635Lの蒸留水と30Lのt-ブチルアルコールを入れた反応容器を30℃に保温し、十分に攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分15秒と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分15秒間はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管の外側に温水を循環させる事により保温し、添加ノズル先端の出口の液温度が75℃になるよう調製した。また、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側に冷水を循環させることにより保温した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は攪拌軸を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに調製した。

#### 【0476】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、30分かけて35℃に昇温し、その後210分熟成を行った。熟成終了後直ちに、遠心濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が30 $\mu$ S/cmになるまで水洗した。こうして脂肪酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウエットケーキとして保管した。

#### 【0477】

得られたベヘン酸銀粒子の形態を電子顕微鏡撮影により評価したところ、平均

値で  $a = 0.21 \mu\text{m}$ 、 $b = 0.4 \mu\text{m}$ 、 $c = 0.4 \mu\text{m}$ 、平均アスペクト比 2.1、球相当径の変動係数 11% の結晶であった。(a, b, c は本文の規定)

#### 【0478】

乾燥固形分 260 kg 相当のウエットケーキに対し、ポリビニルアルコール (商品名: PVA-217) 19.3 kg 及び水を添加し、全体量を 1000 kg としてからディゾルバー羽根でスラリー化し、更にパイプラインミキサー (みづほ工業製: PM-10 型) で予備分散した。

#### 【0479】

次に予備分散済みの原液を分散機 (商品名: マイクロフルイダイザー M-610、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、Z 型インタラクションチャンバー使用) の圧力を  $1150 \text{ kg/cm}^2$  に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで  $18^\circ\text{C}$  の分散温度に設定した。

#### 【0480】

(還元剤-1 分散物の調製)

還元剤-1 (2, 2'-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)) 10 kg と変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製、ポバール MP203) の 10 質量% 水溶液 16 kg に、水 10 kg を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径  $0.5 \text{ mm}$  のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル (UVM-2: アイメックス (株) 製) にて 3 時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩  $0.2 \text{ g}$  と水を加えて還元剤の濃度が 25 質量% になるように調製した。この分散液を  $60^\circ\text{C}$  で 5 時間加熱処理し、還元剤-1 分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径  $0.40 \mu\text{m}$ 、最大粒子径  $1.4 \mu\text{m}$  以下であった。得られた還元剤分散物は孔径  $3.0 \mu\text{m}$  のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0481】

(還元剤-2 分散物の調製)

還元剤－２（６，６’－ジ－ｔ－ブチル－４，４’－ジメチル－２，２’－ブチリデンジフェノール）１０Ｋｇと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP 203）の１０質量％水溶液１６Ｋｇに、水１０Ｋｇを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径０．５ｍｍのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて３時間３０分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩０．２ｇと水を加えて還元剤の濃度が２５質量％になるように調製した。この分散液を４０℃で１時間加熱した後、引き続いてさらに８０℃で１時間加熱処理し、還元剤－２分散物を得た。こうして得た還元剤分散物に含まれる還元剤粒子はメジアン径０．５０μｍ、最大粒子径１．６μｍ以下であった。得られた還元剤分散物は孔径３．０μｍのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【０４８２】

##### ４）水素結合性化合物－１分散物の調製

水素結合性化合物－１（トリ（４－ｔ－ブチルフェニル）ホスフィンオキシド）１０ｋｇと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポバールMP 203）の１０質量％水溶液１６ｋｇに、水１０ｋｇを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径０．５ｍｍのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル（UVM-2：アイメックス（株）製）にて４時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩０．２ｇと水を加えて水素結合性化合物の濃度が２５質量％になるように調製した。この分散液を４０℃で１時間加熱した後、引き続いてさらに８０℃で１時間加温し、水素結合性化合物－１分散物を得た。こうして得た水素結合性化合物分散物に含まれる水素結合性化合物粒子はメジアン径０．４５μｍ、最大粒子径１．３μｍ以下であった。得られた水素結合性化合物分散物は孔径３．０μｍのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【０４８３】

##### ５）現像促進剤－１分散物の調製

現像促進剤－１を１０ｋｇと変性ポリビニルアルコール（クラレ（株）製、ポ

パールMP 203) の10質量%水溶液20kgに、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて現像促進剤の濃度が20質量%になるように調製し、現像促進剤-1分散物を得た。こうして得た現像促進剤分散物に含まれる現像促進剤粒子はメジアン径0.48 $\mu$ m、最大粒子径1.4 $\mu$ m以下であった。得られた現像促進剤分散物は孔径3.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0484】

現像促進剤-2及び色調調整剤-1の固体分散物についても現像促進剤-1と同様の方法により分散し、それぞれ20質量%、15質量%の分散液を得た。

#### 【0485】

##### 6) 有機ポリハロゲン化合物分散物の調製)

##### 《有機ポリハロゲン化合物-1分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物-1(トリブロモメタンスルホンルベンゼン)10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製ポパールMP203)の20質量%水溶液10kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液0.4kgと、水14kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が30質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物-1分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径0.41 $\mu$ m、最大粒子径2.0 $\mu$ m以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径10.0 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

#### 【0486】

## 《有機ポリハロゲン化合物－2 分散物の調製》

有機ポリハロゲン化合物－2 (N-ブチル-3-トリブロモメタンスルホニルベンゾアミド) 1 0 k g と変性ポリビニルアルコール (クラレ (株) 製ポバール MP 2 0 3) の 1 0 質量%水溶液 2 0 k g と、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの 2 0 質量%水溶液 0. 4 k g を添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイアフラムポンプで送液し、平均直径 0. 5 mm のジルコニアビーズを充填した横型サンドミル (UVM-2 : アイメックス (株) 製) にて 5 時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩 0. 2 g と水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が 3 0 質量%になるように調製した。この分散液を 4 0 °C で 5 時間加温し、有機ポリハロゲン化合物－2 分散物を得た。こうして得たポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 0. 4 0  $\mu$  m、最大粒子径 1. 3  $\mu$  m 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 3. 0  $\mu$  m のポリプロピレン製フィルターにてろ過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0 4 8 7】

## 7) ヨウ化銀錯形成剤の調製

(化合物 No. F-4 4 0)

8 k g の変性ポリビニルアルコール MP 2 0 3 を水 1 7 4. 5 7 k g に溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの 2 0 質量%水溶液 3. 1 5 k g と化合物 No. F-4 4 0 の 7 0 質量%水溶液 1 4. 2 8 k g を添加し、化合物 No. F-4 4 0 の 5 質量%溶液を調製した。

(その他のヨウ化銀錯形成剤の分散物の調製)

表 1 及び表 2 に示すヨウ化銀錯形成剤を 6 4 g と花王 (株) 製デモール N を 6. 4 g に水 2 5 0 g を添加しよく混合してスラリーとした。平均直径 0. 5 mm のジルコニアビーズ 8 0 0 g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4 G サンドグラインダーミル : アイメックス (株) 製) にて 8 時間分散した後、ベッセルより取出し、水で希釈して化合物濃度 5 質量%の分散物を得た。化合物粒子は平均粒径 0. 4 0  $\mu$  m であった。

【0 4 8 8】

## 8) SBRラテックス液の調製

Tg = 23℃のSBRラテックスは以下により調製した。

重合開始剤として過硫酸アンモニウム、乳化剤としてアニオン界面活性剤を使用し、スチレン70.5質量部、ブタジエン26.5質量部及びアクリル酸3質量部を乳化重合させた後、80℃で8時間エージングを行った。その後40℃まで冷却し、アンモニア水によりpH7.0とし、さらに三洋化成(株)製サンデットBLを0.22質量%になるように添加した。次に5質量%水酸化ナトリウム水溶液を添加しpH8.3とし、さらにアンモニア水によりpH8.4になるように調整した。このとき使用したNa<sup>+</sup>イオンとNH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンのモル比は1:2.3であった。さらに、この液1kg対してベンゾイソチアゾリンノンナトリウム塩7質量%水溶液を0.15ml添加しSBRラテックス液を調製した。

【0489】

(SBRラテックス: -St (70.5) -Bu (26.5) -AA (3) -  
のラテックス)

Tg = 23℃平均粒径0.1μm、濃度43質量%、25℃60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm (イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(43質量%)を25℃にて測定)、pH8.4。

【0490】

## 9)メルカプト化合物の調製

(メルカプト化合物-1水溶液の調製)

メルカプト化合物-1 (1-(3-スルホフェニル)-5-メルカプトテトラゾールナトリウム塩) 7gを水993gに溶解し、0.7質量%の水溶液とした。

【0491】

《メルカプト化合物-2水溶液の調製》

メルカプト化合物-2 (1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール) 20gを水980gに溶解し、2.0質量%の水溶液とした。

【0492】

## (塗布液調製用ハロゲン化銀乳剤の調製)

前記ハロゲン化銀乳剤 A～H のいずれかを 40℃ にて溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを 1 質量% 水溶液にて銀 1 モル当たり  $7 \times 10^{-3}$  モル添加した。さらに塗布液用混合乳剤 1 kg あたりハロゲン化銀の含有量が銀として 38.2 g となるように加水し、塗布液用混合乳剤 1 kg あたり 0.34 g となるように 1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを添加した。

さらに、表 1 及び表 2 に示す試料 No. 29～36 については、「1 電子酸化されて生成する 1 電子酸化体が 1 電子若しくはそれ以上の電子を放出し得る化合物」として、化合物 2 と 20 と 26 をそれぞれハロゲン化銀の銀 1 モル当たり  $2 \times 10^{-3}$  モルになる量を添加した。

また、表 1 及び表 2 に示す試料 No. 25～28, 及び 33～36 については、吸着基と還元基を有する化合物として、化合物 (19) と (49) と (71) をそれぞれハロゲン化銀 1 モルあたり  $8 \times 10^{-3}$  モルになる量を添加して、ハロゲン化銀塗布液 1～36 を調製した。

## 【0493】

## 2) 顔料-1 分散物の調製

C. I. Pigment Blue 60 を 64 g と花王 (株) 製デモール N を 6.4 g に水 250 g を添加しよく混合してスラリーとした。平均直径 0.5 mm のジルコニアビーズ 800 g を用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機 (1/4 G サンドグライNDER ミル: アイメックス (株) 製) にて 25 時間分散した後、ベッセルより取出し、水で希釈して顔料濃度 5 質量% の顔料-1 分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 0.21  $\mu\text{m}$  であった。

## 【0494】

## 3. 塗布液の調製

## (画像形成層塗布液の調製)

上記で得た脂肪酸銀分散物 A 1000 g、水 104 ml に顔料-1 分散物 35 g、有機ポリハロゲン化合物-1 分散物 6.3 g、有機ポリハロゲン化合物-2



分散物 20.7 g、SBRラテックス (Tg: 23℃) 液 1060 g、還元剤-1 分散物 75 g、還元剤-2 分散物 75 g、水素結合性化合物-1 分散物 106 g、現像促進剤-1 分散物 4.8 g、現像促進剤-2 分散物 3.0 g、色調調整剤-1 分散物 2.0 g、メルカプト化合物-1 水溶液 9 ml、メルカプト化合物-2 水溶液 27 ml、を順次添加し、ヨウ化銀錯体形成剤 (表1及び表2に示す) を添加した後、塗布直前にハロゲン化銀塗布液 (表1及び表2に示す) を銀量で脂肪酸銀 1 モル当たり 0.25 モルになる量を添加し、よく混合した画像形成層塗布液をそのままコーティングダイへ送液し、塗布した。塗布銀量は、脂肪酸銀とハロゲン化銀の合計で  $1.65 \text{ g/m}^2$  となるようにした。

## 【0495】

(乳剤面中間層塗布液の調製)

ポリビニルアルコール PVA-205 (クラレ (株) 製) の 10 質量% 水溶液 772 g、顔料-1 分散物 5.3 g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合重量比 64/9/20/5/2) ラテックス 27.5 質量% 液 226 g にエアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量% 水溶液を 2 ml、フタル酸二アンモニウム塩の 20 質量% 水溶液を 10.5 ml、総量 880 g になるように水を加え、pH が 7.5 になるように NaOH で調整して中間層塗布液とし、 $10 \text{ ml/m}^2$  になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度は B 型粘度計 40℃ (No. 1 ローター、60 rpm) で  $65 [\text{mPa} \cdot \text{s}]$  であった。

## 【0496】

(乳剤面保護層第 1 層塗布液の調製)

イナートゼラチン 64 g を水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合重量比 64/9/20/5/2) ラテックス 27.5 質量% 液 80 g、フタル酸の 10 質量% メタノール溶液を 23 ml、4-メチルフタル酸の 10 質量% 水溶液 23 ml、0.5 mol/L 濃度の硫酸を 28 ml、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量% 水溶液を 5 ml、フェノキシエタノー

ル 0.5 g、ベンゾイソチアゾリノン 0.1 g を加え、総量 750 g になるように水を加えて塗布液とし、4 質量%のクロムみょうばん 26 ml を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを  $18.6 \text{ ml/m}^2$  になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度は B 型粘度計 40℃ (No. 1 ローター、60 rpm) で  $20 [\text{mPa} \cdot \text{s}]$  であった。

#### 【0497】

(乳剤面保護層第 2 層塗布液の調製)

イナートゼラチン 80 g を水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体 (共重合重量比 64/9/20/5/2) ラテックス 27.5 質量%液 102 g、フッ素系界面活性剤 (F-1) の 5 質量%溶液を 3.2 ml、フッ素系界面活性剤 (F-2) の 2 質量%水溶液を 3.2 ml、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製) の 5 質量%溶液を 2.3 ml、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径  $0.7 \mu\text{m}$ ) 4 g、ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒径  $4.5 \mu\text{m}$ ) 2.1 g、4-メチルフタル酸 1.6 g、フタル酸 4.8 g、 $0.5 \text{ mol/L}$  濃度の硫酸 4.4 ml、ベンゾイソチアゾリノン 10 mg に総量 650 g となるよう水を添加して、4 質量%のクロムみょうばんと 0.67 質量%のフタル酸を含有する水溶液 4.45 ml を塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層第 2 層塗布液とし、 $8.3 \text{ ml/m}^2$  になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度は B 型粘度計 40℃ (No. 1 ローター、60 rpm) で  $19 [\text{mPa} \cdot \text{s}]$  であった。

#### 【0498】

(バック層塗布液の調製)

《塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) の調製》

塩基プレカーサー化合物-1 を 64 g、デモール N (商品名、花王 (株)) 10 g、ジフェニルスルホン 28 g、及び蒸留水 220 ml を加えて混合し、混合液を 1/4 G サンドグラインダーミル (アイメックス (株) 製) にてビーズ分散

し、平均粒子径  $0.2\ \mu\text{m}$  の塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散物 (a) を得た。

#### 【0499】

##### 《染料固体微粒子分散液 (a) の調製》

シアニン染料化合物-1 を  $9.6\ \text{g}$ 、p-ードデシルスルホン酸ナトリウム  $5.8\ \text{g}$ 、及び蒸留水  $305\ \text{ml}$  を混合して、混合液を  $1/4\ \text{G}$  サンドグラインダーミル (アイメックス (株) 製) にてビーズ分散し、平均粒子径  $0.2\ \mu\text{m}$  の染料微粒子分散物 (a) を得た。

#### 【0500】

##### 《ハレーション防止層塗布液の調製》

ゼラチン  $17\ \text{g}$ 、ポリアクリルアミド  $9.6\ \text{g}$ 、上記の塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a)  $70\ \text{g}$ 、上記の染料固体微粒子分散液 (a) を  $56\ \text{g}$ 、単分散ポリメチルメタクリレート微粒子 (平均粒子サイズ  $8\ \mu\text{m}$ 、粒径標準偏差  $0.4$ )  $1.5\ \text{g}$ 、ベンゾイソチアゾリノン  $0.03\ \text{g}$ 、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム  $2.2\ \text{g}$ 、青色染料化合物-1 を  $0.2\ \text{g}$ 、紫外光吸収剤-1 を  $4.2\ \text{g}$ 、及び水  $844\ \text{ml}$  を混合して、ハレーション防止層塗布液を調製した。

#### 【0501】

##### (バック面保護層塗布液の調製)

容器を  $40^\circ\text{C}$  に保温し、ゼラチン  $50\ \text{g}$ 、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム  $0.2\ \text{g}$ 、N、N-エチレンビス (ビニルスルホンアセトアミド)  $2.4\ \text{g}$ 、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム  $1\ \text{g}$ 、ベンゾイソチアゾリノン  $30\ \text{mg}$ 、フッ素系界面活性剤 (F-1)  $37\ \text{mg}$ 、フッ素系界面活性剤 (F-2)  $0.15\ \text{g}$ 、フッ素系界面活性剤 (F-3)  $64\ \text{mg}$ 、フッ素系界面活性剤 (F-4)  $32\ \text{mg}$ 、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体 (共重合重量比  $5/95$ )  $8.8\ \text{g}$ 、エアロゾール OT (アメリカンサイアナミド社製)  $0.6\ \text{g}$ 、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして  $1.8\ \text{g}$ 、水を  $950\ \text{ml}$  混合してバック面保護層塗布液とした。

#### 【0502】

##### 3. 熱現像感光材料-1~36 の作製

## 1) バック層の塗布

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の塗布量が  $0.04 \text{ g/m}^2$  となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が  $1.7 \text{ g/m}^2$  となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作製した。

## 【0503】

バック面と反対の面に、下塗り面から画像形成層塗布液、中間層塗布液、乳剤面保護層第1層塗布液、乳剤面保護層第2層塗布液の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像感光材料の試料を作製した。このとき、画像形成層と中間層は  $35^\circ\text{C}$  に、保護層第一層は  $36^\circ\text{C}$  に、保護層第二層は  $37^\circ\text{C}$  に温度調整した。

## 【0504】

塗布乾燥条件は以下のとおりである。

支持体は塗布前にイオン風にて除電し、塗布はスピード  $160 \text{ m/min}$  で行った。塗布乾燥条件は各試料に対して以下の範囲で調整し、もっとも安定した面状が得られる条件に設定した。

コーティングダイ先端と支持体との間隙を  $0.10 \sim 0.30 \text{ mm}$  とし、減圧室の圧力を大気圧に対して  $196 \sim 882 \text{ Pa}$  低く設定した。引き続くチリングゾーンにて、乾球温度  $10 \sim 20^\circ\text{C}$  の風にて塗布液を冷却し、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度  $23 \sim 45^\circ\text{C}$ 、湿球温度  $15 \sim 21^\circ\text{C}$  の乾燥風で乾燥した。

乾燥後、 $25^\circ\text{C}$  で湿度  $40 \sim 60\% \text{ RH}$  で調湿を行った。引き続き、膜面を  $70 \sim 90^\circ\text{C}$  になるように加熱し、加熱後、膜面を  $25^\circ\text{C}$  まで冷却した。

## 【0505】

作製された熱現像感光材料のマット度はベック平滑度で画像形成層面側が  $550$  秒、バック面が  $130$  秒であった。また、画像形成層面側の膜面の  $\text{pH}$  を測定したところ  $6.0$  であった。

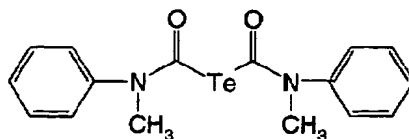
## 【0506】

以下に本発明における実施例で用いた化合物の化学構造を示す。

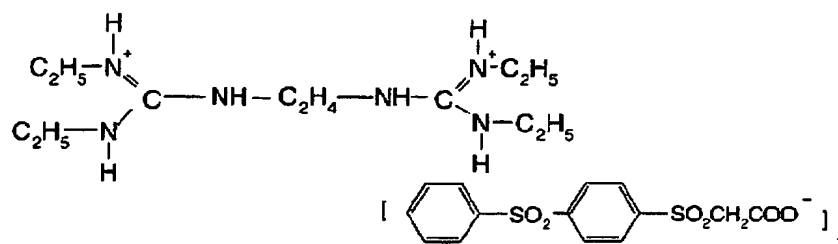
【0507】

【化52】

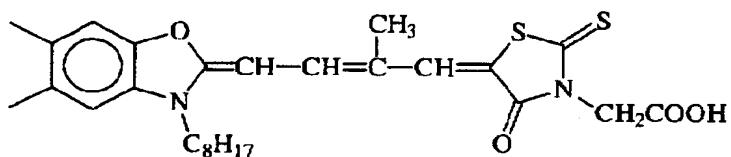
テルル増感剤C



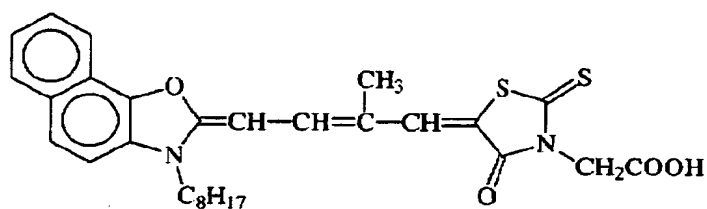
塩基ブレカー化合物-1



分光増感色素A



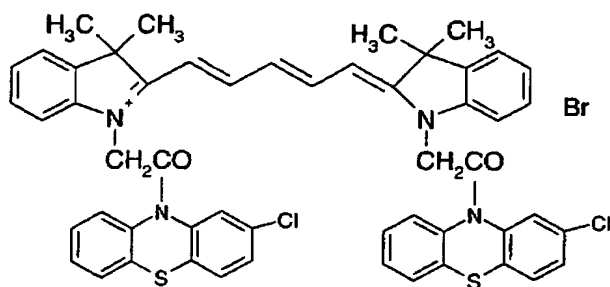
分光増感色素B



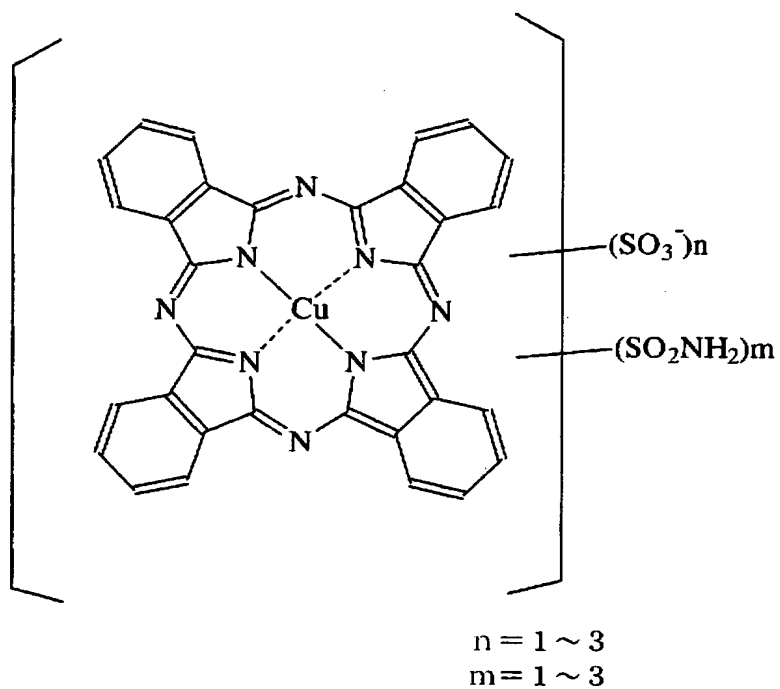
【0508】

## 【化 5 3】

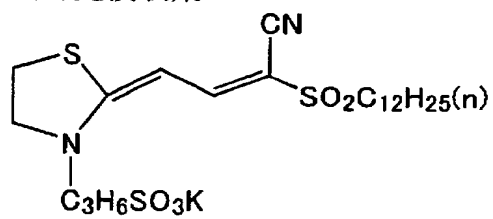
シアニン染料化合物-1



青色染料化合物-1



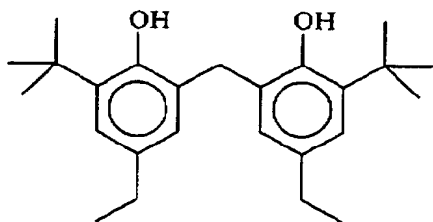
紫外光吸収剤-1



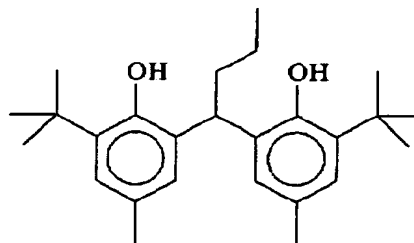
【0509】

## 【化 5 4】

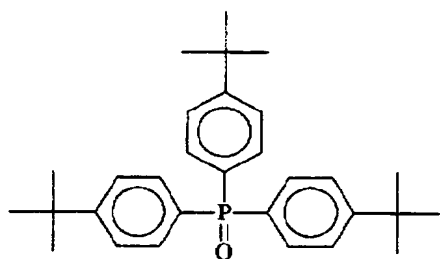
(還元剤-1)



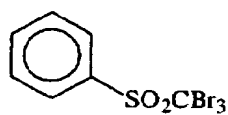
(還元剤-2)



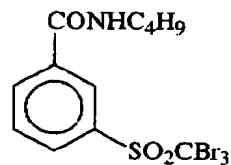
(水素結合性化合物-1)



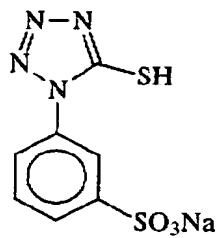
(有機ポリハロゲン化合物-1)



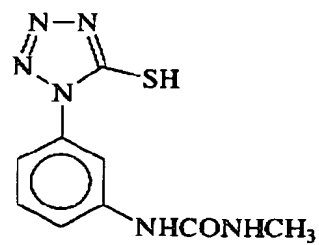
(有機ポリハロゲン化合物-2)



(メルカプト化合物-1)



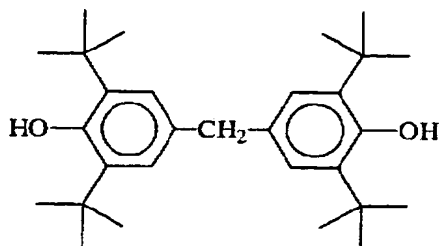
(メルカプト化合物-2)



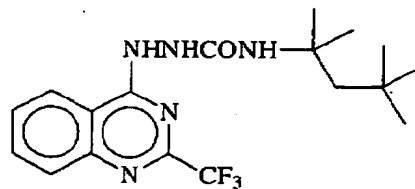
【0510】

【化 5 5】

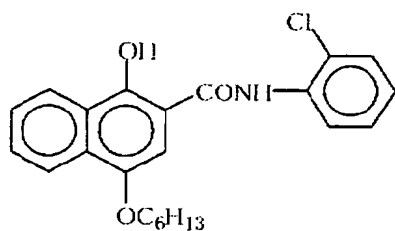
(色調調剤-1)



(現像促進剤-1)



(現像促進剤-2)



【0 5 1 1】



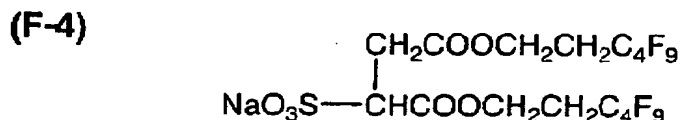
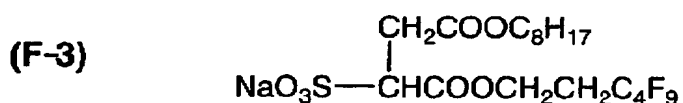
## 【化56】



n=5~11の混合物



n=5~11, m=5~15の混合物



## 【0512】

(写真性能の評価)

得られた試料は半切サイズ (43 cm 長×35 cm 幅) に切断し、25℃50 RH の環境下で以下の包装材料に包装し、2週間常温下で保管した後、以下の評価を行った。

(包装材料)

PET 10 μm / PE 12 μm / アルミ箔 9 μm / Ny 15 μm / カーボン 3 質量% を含むポリエチレン 50 μm

酸素透過率: 0.02 ml / atm · m<sup>2</sup> · 25℃ · day、水分透過率: 0.10 g / atm · m<sup>2</sup> · 25℃ · day

## 【0513】

試料は富士メディカルドライレーザーイメジャー FM-DP L の露光部に半導体レーザー光源として日亜化学工業の NLHV3000E 半導体レーザーを実装し、ビーム径を 100 μm に絞った。レーザー光の感光材料面での照度を 0

及び  $1 \text{ mW/mm}^2 \sim 1000 \text{ mW/mm}^2$  の間で変化させて  $10^{-6}$  秒で露光を行った。レーザー光の発振波長は  $405 \text{ nm}$  であった。熱現像は4枚のパネルヒーターを  $112^\circ\text{C} - 119^\circ\text{C} - 121^\circ\text{C} - 121^\circ\text{C}$  に設定し、搬送速度を速めて合計14秒になるように現像した。得られた画像の評価を濃度計により行った。

#### 【0514】

##### (試料の評価)

得られた画像を Macbeth 濃度計で濃度測定し露光量の対数に対する濃度の特性曲線を作製した。

##### 1. 感度

Dmin の濃度 + 1.0 の黒化濃度を与える露光量の逆数で感度を表し、試料 No. 9 の感度を 100 としてそれに対する相対値で示した。値が大きいほど感度が高いことを示す。

##### 2. カブリ (Dmin)

非画像部の濃度をマクベス濃度計により測定した。

##### 3. 画像保存性 (プリントアウト)

熱現像した試料を、 $40^\circ\text{C}$ 、相対湿度 50% の環境下で、照度  $850 \text{ Lux}$  の蛍光灯下で3日間暴光した後、Dmin 部のかぶり濃度の増加を評価した。このときの光学濃度を Dmin2 とし、蛍光灯下に曝す前の Dmin1 との差 ( $\Delta \text{Dmin}$ ) を算出した。

$$\Delta \text{Dmin} = \text{Dmin2} - \text{Dmin1}$$

#### 【0515】

【表 1】

熱現像 感光材料	ハロゲン化銀乳剤		沃化銀錯形成剤		吸着基と 還元基を 有する化合物	タイプ1~5 の化合物	感 度	カブリ	画像保存性 ( $\Delta D_{min}$ )	備 考
	AgI含量	形 状	化合物No.	添加量						
1	A:100モル%	—	—	—	—	—	像なし	0.25	0.12	比較例
2	B:100モル%	AgClエピタキシャル	—	—	—	—	像なし	0.25	0.12	比較例
3	C:100モル%	AgBrエピタキシャル	—	—	—	—	像なし	0.25	0.12	比較例
4	D:100モル%	転位線	—	—	—	—	像なし	0.25	0.12	比較例
5	E:3.5モル%	—	—	—	—	—	像なし	0.27	0.50	比較例
6	F:3.5モル%	AgClエピタキシャル	—	—	—	—	像なし	0.27	0.50	比較例
7	G:3.5モル%	AgBrエピタキシャル	—	—	—	—	像なし	0.27	0.50	比較例
8	H:3.5モル%	転位線	—	—	—	—	像なし	0.27	0.50	比較例
9	A:100モル%	—	F440	8モル%	—	—	100	0.18	0.02	比較例
10	B:100モル%	AgClエピタキシャル	F440	8モル%	—	—	170	0.18	0.00	本発明
11	C:100モル%	AgBrエピタキシャル	F440	8モル%	—	—	160	0.18	0.00	本発明
12	D:100モル%	転位線	F440	8モル%	—	—	150	0.18	0.00	本発明
13	E:3.5モル%	—	F440	8モル%	—	—	80	0.18	0.80	比較例
14	F:3.5モル%	AgClエピタキシャル	F440	8モル%	—	—	95	0.18	0.70	比較例
15	G:3.5モル%	AgBrエピタキシャル	F440	8モル%	—	—	90	0.18	0.75	比較例
16	H:3.5モル%	転位線	F440	8モル%	—	—	88	0.18	0.85	比較例
17	A:100モル%	—	F431	10モル%	—	—	95	0.18	0.02	比較例
18	B:100モル%	AgClエピタキシャル	F431	10モル%	—	—	165	0.18	0.00	本発明
19	C:100モル%	AgBrエピタキシャル	F431	10モル%	—	—	155	0.18	0.00	本発明
20	D:100モル%	転位線	F431	10モル%	—	—	145	0.18	0.00	本発明

【0516】

【表2】

熱現像 感光材料	ハロゲン化銀乳剤		沃化銀錯形成剤		吸着基と 還元基を 有する化合物	タイプ1~5 の化合物	感 度	カブリ	画像保存性 ( $\Delta D_{min}$ )	備 考
	AgI含量	形 状	化合物No.	添加量						
21	E: 3.5モル%	—	F431	10モル%	—	—	77	0.18	1.05	比較例
22	F: 3.5モル%	AgClエピタキシャル	F431	10モル%	—	—	92	0.18	1.00	比較例
23	G: 3.5モル%	AgBrエピタキシャル	F431	10モル%	—	—	87	0.18	0.95	比較例
24	H: 3.5モル%	転位線	F431	10モル%	—	—	85	0.18	1.10	比較例
25	A: 100モル%	—	F440	8モル%	(19)(49)(71)	—	140	0.19	0.03	比較例
26	B: 100モル%	AgClエピタキシャル	F440	8モル%	(19)(49)(71)	—	270	0.19	0.01	本発明
27	C: 100モル%	AgBrエピタキシャル	F440	8モル%	(19)(49)(71)	—	260	0.19	0.01	本発明
28	D: 100モル%	転位線	F440	8モル%	(19)(49)(71)	—	250	0.19	0.01	本発明
29	A: 100モル%	—	F440	8モル%	—	(2)(20)(26)	130	0.19	0.03	比較例
30	B: 100モル%	AgClエピタキシャル	F440	8モル%	—	(2)(20)(26)	210	0.19	0.01	本発明
31	C: 100モル%	AgBrエピタキシャル	F440	8モル%	—	(2)(20)(26)	200	0.19	0.01	本発明
32	D: 100モル%	転位線	F440	8モル%	—	(2)(20)(26)	190	0.19	0.01	本発明
33	A: 100モル%	—	F440	8モル%	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	180	0.19	0.03	比較例
34	B: 100モル%	AgClエピタキシャル	F440	8モル%	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	310	0.19	0.01	本発明
35	C: 100モル%	AgBrエピタキシャル	F440	8モル%	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	300	0.19	0.01	本発明
36	D: 100モル%	転位線	F440	8モル%	(19)(49)(71)	(2)(20)(26)	290	0.19	0.01	本発明

【0517】

表1及び表2の結果から明らかなように、本発明の熱現像感光材料において、高い感度と低いカブリで、しかも良好な画像保存性が得られる。

特にハロゲン化銀粒子にAgClエピタキシャル成長を付着させたものや、AgBrエピタキシャル成長を付着させたものや、転位線を導入したものは高い感度を与えるが、その程度が沃化銀3.5モル%の沃臭化銀では小さいのに対して高沃化銀乳剤では、感度の高く程度が著しいことは予想外の効果である。

更に吸着基と還元基を有する化合物や1電子酸化されて生成する1電子酸化体が後続反応によって、さらに1電子若しくは、それ以上の電子を放出し得るタイプ1～5の化合物によって高い感度が得られるが、特にエピタキシャル構造又は転位線を導入したハロゲン化銀乳剤において、その効果が著しい。

【0518】

## 実施例2

### 1) 支持体

厚み175 $\mu$ m、青色染料(1, 4-ビス(2, 6-ジエチルアニリノアントラキノン)で青色着色したPET支持体の両面に実施例1の処方①の下塗りを施した。

【0519】

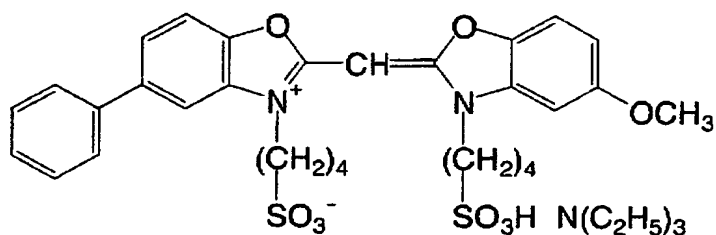
### 2) 塗布試料の作製

この支持体の両面に、実施例2の試料10と同じ組成の画像形成層(但し、ハロゲン化銀乳剤Bの分光増感色素A, Bの代わりに、増感色素-1, 2及び3を用いた)、中間層、表面保護層第1層、表面保護層第2層を同時塗布し、乾燥した。すなわち、塗布銀量が脂肪酸銀とハロゲン化銀の合計で1.65g/m<sup>2</sup>の画像形成層を支持体の両面に有する塗布銀量が合計で3.3g/m<sup>2</sup>の熱現像感光材料を作製した。

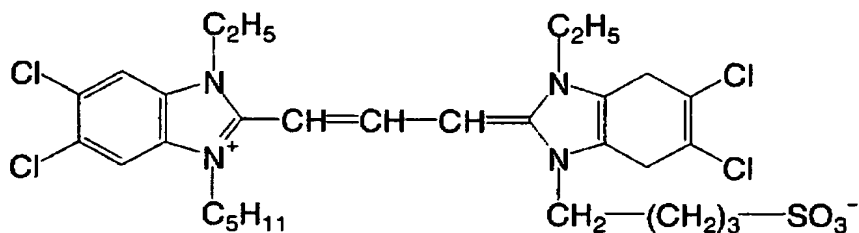
【0520】

## 【化 57】

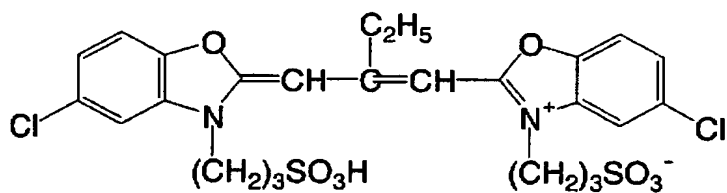
## 増感色素-1



## 増感色素-2



## 増感色素-3



## 【0521】

## 3) 性能評価

このように準備した両面塗布感光材料を、以下の様に評価した。

富士フイルム（株）社製のXレイレギュラスクリーンHI-SCREEN

B3（蛍光体としてCaWO<sub>4</sub>を使用。発光ピーク波長425nm）を2枚使用して、その間に試料を挟み、像形成用組立体を作製した。この組立体に、0.05秒のX線露光を与え、X線センシトメトリーを行った。使用したX線装置は、東芝（株）製の商品名DRX-3724HDであり、タングステンターゲットを用いた。三相にパルス発生器で80kVpの電圧をかけ、人体とほぼ等価な吸収を持つ水7cmのフィルタを通したX線を光源とした。距離法にてX線露光量を変化させ、logE=0.15の幅でステップ露光を行なった。露光後に、下記の熱現像処理条件で熱現像処理した。得られた画像の評価を濃度計により行った。

#### 【0522】

富士メディカルドライレーザーイメージャーFM-DPLの熱現像部を改造し、両面から加熱できるようにした熱現像機を製作した。また、熱現像部の搬送ローラーをヒートドラムに変更することによりフィルムシートの搬送が可能になるように改造した。4枚のパネルヒーターを112℃-118℃-120℃-120℃に設定し、ヒートドラムの温度は120℃に設定した。さらに、搬送速度を速めて合計14秒になるように設定した。

#### 【0523】

一方、富士写真フイルム（株）社製の湿式現像方式のレギュラー感材RX-Uを同じ条件で露光し、富士写真フイルム（株）社製の自動現像処理機CEPRO S-M2、処理液CE-DF1で45秒処理した。

これらの本発明の熱現像感光材料で得られた画像と湿式現像方式で得られた画像の写真性を比較した結果、同等の良好な性能であった。

#### 【0524】

### 実施例3

#### 1) 試料の作製

実施例2と同様にして、両面感光材料を作製した。

実施例2の試料からの変更点は次の2点である。

①ハロゲン化銀乳剤として乳剤Cを使用し、但し、分光増感色素A、Bの代わりに、増感色素1、2及び3によりオルソ分光増感を最適に行った。

②画像形成層と支持体との間にクロスオーバーカット層を設けた。

## 【0525】

(クロスオーバーカット層塗布液の調製)

ポリビニルアルコール PVA-205 (クラレ (株) 製) 17 g、ポリアクリルアミド 9.6 g、上記実施例 2 の塩基プレカーサーの固体微粒子分散液 (a) 70 g、特開平 11-231457 号記載のオルソ熱消色染料-1 ( $\lambda_{max} = 566 \text{ nm}$ ) を含有するオルソ染料固体微粒子分散液 (染料固形分 3 質量% : 実施例 1 の染料固体微粒子分散液と同様にして調製した) を 56 g、ベンゾイソチアゾリノン 0.03 g、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム 2.2 g、及び水 844 ml を混合して、クロスオーバーカット層塗布液を調製した。

## 【0526】

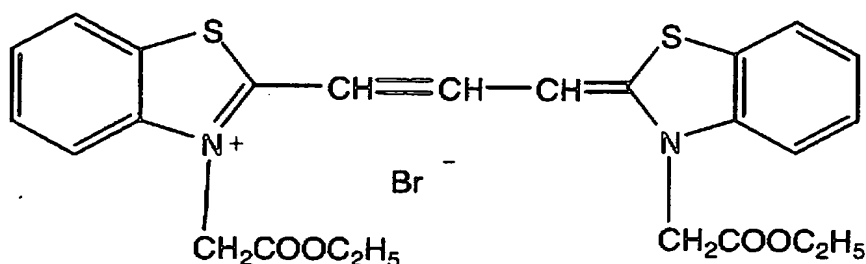
(塗布試料の作製)

クロスオーバーカット層、画像形成層、中間層、表面保護層第 1 層、表面保護層第 2 層を支持体の両面に同時塗布し、乾燥した。クロスオーバーカット層はオルソ熱消色染料の固形分塗布量が  $0.04 \text{ g/m}^2$  になるような流速に調製した。他の層の塗布量は実施例 2 と同様にした。

## 【0527】

オルソ熱消色染料-1

## 【化 58】



## 【0528】

## 2) 性能評価

蛍光スクリーンとして、富士フイルム (株) 社製の Xレイオルソスクリーン H G-M (蛍光体としてテルビウム付活ガドリニウムオキシスルフィド蛍光体を使用。発光ピーク波長  $545 \text{ nm}$ ) を用いた以外は、実施例 2 と同様にして、X線



露光、熱現像を行った。

### 【0529】

一方、同じ条件で露光した富士写真フイルム（株）社製のオルソシステム用感光材料SHR-S30を富士写真フイルム（株）社製の自動現像処理機CEPROS-M2、処理液CE-DF1-M2で45秒処理した画像を作製した。

両者の写真性能を比較した結果、同等の良好な写真性であった。

感度の測定は、現像処理を熱現像処理にしたこと以外は特許第3083647号公報の実施例1と同様にして実施した。その結果、感度は0.0076ルクス・秒であった。

クロスオーバーの測定は、現像処理を熱現像処理にしたこと以外は特開平11-142723号の実施例1と同様にして測定した。その結果、クロスオーバーは7%であった。

### 【0530】

#### 実施例4

##### 1) 試料の作製

実施例1と同様に片面感光材料を調製した。

ただし、画像形成層は上層と下層の2層塗布とし、塗布銀量（脂肪酸銀ハロゲン化銀の合計）をそれぞれ0.8g/m<sup>2</sup>になるようにした。使用したハロゲン化銀乳剤は、上層に乳剤B、下層に乳剤Cを使用し、それぞれ分光増感色素A、Bの代わりに増感色素1、2及び3によりオルソ分光増感を最適に行った。

また、バック層であるハレーション防止層塗布液中に用いる染料固体微粒子分散物は、実施例3のオルソ熱消色染料の染料固体分散物に置き換えた。

### 【0531】

##### 2) 性能評価

こうして得られたオルソ増感片面感光材料を下記のように評価した。

蛍光スクリーンとして、富士写真フイルム（株）社製の乳房撮影用蛍光スクリーンUM MANMO FINE（蛍光体としてテルビウム付活ガドリニウムオキシスルフィド蛍光体を使用。発光ピーク波長545nm）を用いた。試料の画像形成層面とスクリーンの保護層を密着させ、富士写真フイルム（株）社製EC

MAカセットに装填した。X線管球から順番に、カセット天板、フィルム、スクリーンとなるように配置してX線照射を行った。

#### 【0532】

X線源としては、市販のマンモ撮影用装置である東芝（株）製、DRX-B1356ECを用いた。三相電源で26kVpで動作させたMoターゲット管に1mmのBeと、0.03mmのMo及び2cmのアクリルフィルターを透過したX線を用いた。距離法にてX線露光量を変化させ、 $\log E = 0.15$ の幅でステップ露光を1秒間の露光で行なった。

露光後に、実施例1と同様に熱現像処理を行った。

#### 【0533】

一方、同じ条件で露光した富士写真フイルム（株）社製のマンモ感材UM-MAHCを富士写真フイルム（株）社製の自動現像処理機CEPROS-M2、処理液CE-DF1で90秒処理した画像を作製した。

両者の写真性能を比較した結果、同等の良好な写真性であった。

#### 【0534】

また、現像処理を熱現像処理にしたこと以外は特開平10-62881号の実施例記載の方法で、熱現像感光材料の感度を求めたところ、0.021ルクス・秒であった。また、カブリ+0.25とカブリ+2.0の濃度点を結ぶ階調を求めたところ、4.1であった。

#### 【0535】

##### 【発明の効果】

本発明により、高ヨウ化銀を用いた熱現像感光材料、及びその画像形成方法であって、高感度で低かぶりの画像保存性に優れた熱現像感光材料、及びその画像形成方法を提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高ヨウ化銀を用いた熱現像感光材料、及びその画像形成方法であって、高感度で低かぶりの画像保存性に優れた熱現像感光材料、及びその画像形成方法を提供する。

【解決手段】 非感光性銀塩、感光性ハロゲン化銀、バインダー、及び還元剤を含有する画像形成層を有する熱現像感光材料であって、前記感光性ハロゲン化銀が、40モル%以上100モル%以下のヨウ化銀を含有し、前記感光性ハロゲン化銀の平均球相当直径が、 $0.3\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下であり、投影面積で前記感光性ハロゲン化銀の50%以上が、アスペクト比2以上50以下の平板状ハロゲン化銀粒子に、(1)エピタキシャル成長で銀塩を付着させたもの、又は(2)転位線を1本以上有するものであり、ヨウ化銀錯形成剤を含有することを特徴とする熱現像感光材料。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 5 8 4 4 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社